

Elektron-Phonon Kopplung und impulsaufgelöste elektronische Eigenschaften des Pb/Si(111) Hybridsystems

Von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer.nat.)

genehmigte Dissertation

von
Mathias Sandhofer

aus
München

Referent: Prof. Dr. Uwe Bovensiepen
Korreferent: Prof. Dr. Stefan Mathias

Tag der mündlichen Prüfung: 14.08.2015

Sicher ist, dass nichts sicher ist. Selbst das nicht.

Joachim Ringelnatz

Abstract

The constant drive to miniaturization of electronic devices forces the manufactured sizes into dimensions of quantum mechanical effects. The spacial confinement of the electron wave function in the region of nm leads to the formation of quantum well states (QPZ) which are responsible for the dependence of the physical properties on e.g. the thickness of a small film. Not only the properties of confined materials, but also the influence of the surroundings on these properties are playing a crucial role.

This work investigates the influence of a Si substrate on the electronic structure, dynamic and the interaction of the electrons with phonons in a thin epitaxial Pb film. By means of a comparison between experimental results obtained by femtosecond time- and momentum resolved laser photoemission spectroscopy on Pb/Si(111) and density functional theory calculations for freestanding Pb films in $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$ direction near the brillouin zone center the interaction of the Pb $6p_z$ states with the Si substrate and the atomic lattice is studied. The energy dependence of unoccupied QPZ on the electronic wave number parallel to the surface $k_{||}$, degenerate and nondegenerate with the Si band gap, was measured and shows no direct influence from the Si bulk bands. Hence a vanishing direct interaction of the Pb $6p_z$ states with the Si bands can be deduced. However, the momentum range at which a mixing of $6p_z$ and $6p_{x,y}$ derived bands is found is closer to $\bar{\Gamma}$ compared to freestanding films. Additionally, the analysis of the relaxation dynamics shows a constant relaxation time of hot electrons in unoccupied QPZ with respect to $k_{||}$. These results indicate, that QPZ which are derived from $6p_z$ orbitals do not interact with the electronic substrate states, but that a $p_{x,y}$ mediated interaction of the p_z states with the Si conduction band can be concluded. Moreover, the identification of an interface state point out the importance of the toothing between Pb and Si at the interface. Furthermore, the energy dependent electron phonon coupling constant $\lambda(E)$ of Pb/Si(111) was investigated via temperature dependent laser photoemission from QPZ degenerate with the band gap and compared to density fundtional theory calculations of Pb films. In comparison to Pb bulk, a reduction of λ is found which can not be explained by size effects of structural modifications in the Pb layer. In fact the reduction is caused by the influence of the substrate on the electronic and vibronic structure of Pb.

From all these results it can be concluded, that Pb/Si(111) can be fully understood only by taking into account the substrate and the structure of the interface.

Kurzfassung

Die immer stärker werdende Miniaturisierung elektronischer Bauteile bringt die dafür nötigen Größenordnungen immer näher an das Limit quantenmechanischer Effekte. Die räumliche Einschränkung der elektronischen Wellenfunktion im nm Bereich führt dazu, dass sich Quantenpotenzial Zustände (QPZ) bilden, welche dafür verantwortlich sind, dass die physikalischen Eigenschaften z.B. einer dünnen Schicht von dessen Schichtdicke abhängen. Dabei spielen nicht nur die Eigenschaften der verkleinerten Materialien, sondern auch der Einfluss der Umgebung auf diese Eigenschaften eine wichtige Rolle.

Diese Arbeit erforscht den Einfluss des Si Substrats auf die elektronische Struktur, Dynamik und die Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen in dünnen epitaktischen Pb Schichten. Mittels eines Vergleichs von experimentellen Ergebnissen aus Femtosekunden zeit- und impulsaufgelöster Laser Photoemissionsspektroskopie an Pb/Si(111) und Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie für freistehende Pb Filme wird in Richtung $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$ in der Nähe des Brillouin-Zonenzentrums die Wechselwirkung von Pb $6p_z$ Zuständen mit dem Si Substrat und dem Atomgitter untersucht. Die Energieabhängigkeit unbesetzter QPZ mit der elektronischen Wellenzahl parallel zur Oberfläche $k_{||}$ wurde bei verschiedenen Energien, entartet und nicht-entartet mit dem Si Leitungsband, gemessen und zeigt keine direkte Beeinflussung durch die Si Volumenbänder. Daraus wird eine verschwindende direkte Wechselwirkung der Pb $6p_z$ Zustände mit den Si Bändern gefolgert. Allerdings ist der Wert von $k_{||}$, bei dem eine Mischung von $6p_z$ und $6p_{x,y}$ abgeleiteten Bändern auftritt näher an $\bar{\Gamma}$ als bei freistehenden Filmen. Die Analyse der Relaxationsdynamik zeigt zudem eine konstante Relaxationszeit heißer Elektronen in unbesetzten QPZ mit $k_{||}$. Diese Ergebnisse legen nahe, dass aus $6p_z$ Orbitalen abgeleitete QPZ nicht mit den elektronischen Substratzuständen wechselwirken, sondern eine $p_{x,y}$ vermittelte Wechselwirkung der p_z Zustände mit dem Si Leitungsband vorliegt. Die Identifikation eines Grenzflächenzustandes verdeutlicht zudem die Bedeutung der Verzahnung zwischen Pb und Si an der Grenzfläche.

Weiterhin wurde die energieabhängige Elektron-Phonon Kopplungskonstante $\lambda(E)$ von Pb/Si(111) mittels temperaturabhängiger Laser Photoemission an QPZ innerhalb der Bandlücke untersucht und mit Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie von Pb Filmen verglichen. Es zeigt sich eine Reduktion von λ im Vergleich zum Pb Volumenkristall, die nicht allein durch Größeneffekte oder strukturelle Modifikationen in der Pb Schicht erklärt werden kann. Vielmehr wird die Reduktion durch den Einfluss des Substrats auf die elektronische und vibronische Struktur von Pb verursacht.

Aus all diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass Pb/Si(111) nur unter Einbeziehung des Substrats und der Struktur der Grenzfläche vollständig verstanden werden kann.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Vorbereitende Erklärungen	5
2.1	Pb/Si(111) als quantenmechanischer Potenzialtopf	5
2.2	Die Photoemissionsspektroskopie	7
2.2.1	Statische Photoemission	8
2.2.2	Zeitaufgelöste Photoemission	10
2.3	Experimentelle Details	16
2.3.1	Überblick über das Lasersystem	16
2.3.2	Charakterisierung von Laserpulsen	20
2.3.3	Die Ultrahochvakuum Kammer	24
2.3.4	Probenpräparation im Ultrahochvakuum	26
2.4	Die elektronische Bandstruktur von Pb/Si(111)	30
2.4.1	Die elektronische Bandstruktur von Pb/Si(111)	33
2.4.2	Wechselwirkung zwischen Bändern	34
2.5	Dynamik von Elektronen in Pb/Si(111)	37
2.5.1	Elektron-Elektron Wechselwirkung	37
2.5.2	Elektron-Phonon Wechselwirkung	39
2.5.3	Intra- und Interbandstreuung	40
3	Änderung der elektronischen Pb Bandstruktur durch das Substrat	45
3.1	Die elektronische Bandstruktur von Pb/Si(111)	45
3.1.1	Die Analyse der direkten Photoemissionsspektren	45
3.1.2	Die Analyse der 2-Photonen Photoemissionsspektren	47
3.1.3	Mischung von $p_{x,y}$ und p_z abgeleiteten Bändern	48
3.1.4	Abwesenheit der elektronischen Wechselwirkung zwischen Pb und Si	51
3.2	Analyse der Relaxationsdynamik	53

3.3	Der unbesetzte Grenzflächenzustand	58
	<i>Zusammenfassung</i>	65
4	Die substratvermittelte Änderung der Elektron-Phonon Kopplung	67
4.1	Analyse der Linienbreite	67
4.2	Dichtefunktionaltheorie Rechnungen	71
4.3	Analyse der Streubeiträge zur Elektron-Phonon Kopplung	73
	<i>Zusammenfassung</i>	74
5	Zusammenfassung und Ausblick	75
5.1	Ausblick	76
A	Anhang	79
A.1	Fehlerbetrachtung für die Bindungsenergie	79
A.2	Defektausheilung für $T \gtrsim 130$ K	83

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung der Quantenmechanik sorgte im zwanzigsten Jahrhundert für ein Umdenken in der Betrachtung des Universums. Wo vorher das deterministische Weltbild und die Berechenbarkeit der Zukunft aufgrund feststehender physikalischer Gesetze die Aufklärung vorangetrieben hatte, wurde dieses Weltbild stark erschüttert. Einstein, der Zeit seines Lebens ein Vertreter des deterministischen Weltbildes war, schrieb 1926 in einem Brief an Max Born [Ein72]:

„Die Quantenmechanik ist sehr achtunggebietend. Aber eine innere Stimme sagt mir, daß das noch nicht der wahre Jakob ist. Die Theorie liefert viel, aber dem Geheimnis des Alten bringt sie uns kaum näher. Jedenfalls bin ich überzeugt, daß der nicht würfelt.“

Dass die Realität im Bereich atomarer Größenskalen eben doch stochastischen Gesetzmäßigkeiten gehorcht und die Art der Experimente den Ausgang selbiger mitbestimmen, ist mittlerweile durch die überwältigende Menge an Evidenz und die gute Übereinstimmung mit dem Theoriegebäude der Quantenmechanik unbestritten.

Da die Miniaturisierung von Mikrochips, organischen Nanomaterialien und Bauteilen im Nanobereich in den letzten Jahrzehnten die verwendeten Strukturgrößen immer weiter an die Grenze dieser quantenmechanischen Effekte herangeführt hat, muss das Verständnis dieser Effekte vertieft werden. Dass dadurch herausragende Durchbrüche erreicht werden können, sei an den Beispielen der Hochtemperatursupraleitung oder des Riesenmagnetowiderstands, durch den die Kapazität von Speichermedien drastisch erhöht werden konnte, belegt. Das wohl bekannteste und ambitionierteste Vorhaben in der Zukunft, der Bau eines Quantencomputers, verspricht eine ganz neue Art der Computerisierung.

Ein Teil der Grundlagenforschung bildet die Untersuchung dünner Schichten im Bereich

von einigen Atomlagen. Hier ist es möglich, unterschiedliche Elemente in Dünnschicht-Substrat Kombinationen zusammenzubringen, um neu auftretende Eigenschaften zu erforschen (z.B. [Slo11b]).

Eines dieser Modellsysteme ist eine Bleischicht im Monolagen (ML) Bereich epitaktisch aufgebracht auf ein Siliziumsubstrat, kurz Pb/Si(111). Bisherige Arbeiten über dieses System verwendeten die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie [Bru09, Hon09, Zha10, Kim13], Photoemissionsspektroskopie [Jal92, Upt04, Dil06, Kir07], die Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen (LEED) [Yak11] und die Dichtefunktional Theorie (DFT) [Wei02a]. Auftretende Besonderheiten sind insbesondere ein Wachstum, das ausgewählte Schichtdicken aufgrund der elektronischen Struktur bevorzugt [Hup01] oder die schichtdickenabhängige Leitfähigkeit [Jal92].

Hauptverantwortlich für diese Eigenschaften ist die Bildung von elektronischen Quantenpotenzial Zuständen (QPZ), die sich aufgrund der räumlichen Einschränkung der elektronischen Wellenfunktion bilden. Die QPZ weisen in der Energie diskrete Zustände auf, die parallel zur Oberfläche lokalisiert sind [Dil06]. Verglichen mit freistehenden Pb Schichten und mit Al, Mg und In Schichten auf Si(111) ist diese Eigenschaft einzigartig für Pb/Si(111). Das genaue Verständnis über die Ursache würde die gezielte Manipulation elektronischer Eigenschaften ermöglichen [Slo11b]. Eine wichtige Fragestellung ist daher der Einfluss des Si Substrats auf die elektronische Struktur der QPZ.

Zusätzlich ist das System Pb/Si(111) aufgrund der supraleitenden Phase von Pb unterhalb von $T_c = 7.2$ K auch interessant für die Untersuchung der Elektron-Phonon Kopplung in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Eine Methode, die detaillierte Diskussion der Elektron-Phonon Streuprozesse zu vereinfachen, ist die Quantifizierung der Kopplungsstärke durch den dimensionslosen Parameter λ , welcher die Stärke der Kopplung zwischen Elektronen und Phononen beschreibt. Er kann durch eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Methoden untersucht werden, wie zum Beispiel Rastertunnelspektroskopie, Photoemissionsspektroskopie, der Dichtefunktionaltheorie oder der Bestimmung der Sprungtemperatur für die Supraleitung [Gri76]. Zhang *et al* fanden für Pb/Si(111) heraus, dass sich die Elektron-Phonon Kopplung durch die räumliche Begrenzung verringert [Zha05]. Da diese Daten jedoch eher „dicke“ Schichtdicken im Bereich von 15-24 ML behandeln und ein möglicher Einfluss von Verspannungen an der Grenzfläche nicht gezielt untersucht wurde, bleibt eine abschließende Schlussfolgerung aus.

Die zeit- und winkelaufgelöste Laser Photoemissionsspektroskopie stellt zur Untersuchung der elektronischen Streuung, Bandstruktur und Dynamik eine gute Ergänzung gegenüber statischen Photoemissionstechniken dar. Laserquellen liefern einen hohen

Photonenfluss und wegen der geringen Photonenenergie von 1-6 eV eine erhöhte Empfindlichkeit auf Tiefenstrukturen [Sea79]. Daher eignen sie sich insbesondere dafür, vergrabene Grenzflächen von Schichtsystemen zu untersuchen [Sch08, Ret12a]. Besonders die zwei Photonen Photoemissionsspektroskopie (2PPE) unbesetzter elektronischer Zustände liefert Informationen über die Eigenschaften von Oberflächen oder Grenzflächen [Fau95, Bov10]. Die Verwendung von Femtosekunden Laserpulsen bietet zusätzlich die Möglichkeit die elektronische Dynamik unter Einbeziehung der Grenzfläche zu erforschen [Pet97, Wei02b, Bov10].

Das Verständnis über die Ursächlichkeit der dargestellten elektronischen Eigenschaften von Pb/Si(111), sowie über die Veränderung der Streuung von Elektronen an Phononen in dünnen Schichten könnte deren gezielte Manipulation ermöglichen. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Rolle des Substrates im Hinblick auf diese Parameter zu klären. Die Antwort gibt Aufschluss über die Bedeutung der Einbettung von Nanostrukturen in ein makroskopische Umgebung.

Gliederung

Kapitel 2 geht auf die Grundlagen zum Materialsystem Pb/Si(111) und den verwendeten experimentellen Aufbau ein. Die offene Frage nach der Ursache der Lokalisierung von elektronischen QPZ parallel zur Oberfläche von Pb/Si(111) wird in Kapitel 3.1 im Rahmen der Untersuchung der unbesetzten Bandstruktur diskutiert. Dort werden die Bindungsverhältnisse der Elektronenorbitale an der Grenzfläche zwischen Pb und Si erörtert. Die Diskussion in Kapitel 3.2 bezieht sich hierauf auf die impulsabhängige Relaxationsanalyse in Pb/Si(111). Zusätzlich wird in Kapitel 3.3 die Bedeutung der Grenzfläche zwischen Silizium und Blei dadurch hervorgehoben, dass ein Grenzflächenzustand mit hoher Bindungsenergie und niedriger Relaxationsrate identifiziert und diskutiert wird.

Abschließend wird der Einfluss des Substrats auf die Elektron-Phonon Kopplung und somit auf die supraleitenden Eigenschaften in der Pb Schicht in Kapitel 4 diskutiert.

Kapitel 2

Vorbereitende Erklärungen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die Untersuchung von Pb/Si(111) im Rahmen von impuls- und zeitabhängigen Photoemissionsmessungen erklärt. Zur Motivation wird der quantenmechanische Potenzialtopf eingeführt, um ein Verständnis für die elektronische Wellenfunktion innerhalb einer metallischen Schicht zu vermitteln, falls die Filmdicke vergleichbar mit der Wellenlänge der Elektronen ist. Um die elektronische Struktur und Dynamik solcher Filme zu untersuchen, wird hierauf erst auf die Photoemissionsspektroskopie und die Erzeugung von Femtosekunden-Laserpulsen eingegangen, sowie die Präparation von Pb/Si(111) in einer Ultrahochvakuumkammer beschrieben. Abschließend werden grundlegende Eigenschaften der elektronischen Struktur und Dynamik von Pb/Si(111) vorgestellt und offene Fragestellungen aufgezeigt.

2.1 Pb/Si(111) als quantenmechanischer Potenzialtopf

Der quantenmechanische Potenzialtopf mit unendlich hohen Wänden ist ein bekanntes Modellsystem der Quantenmechanik. Abb. 2.1 zeigt die Wellenfunktionen, wie sie sich in einem räumlichen Bereich ausbilden, der von unendlich hohen Potentialwänden umgeben ist. Durch Lösung der Schrödingergleichung

$$E\Psi(x) = H\Psi(x) \quad (2.1)$$

für die Wellenfunktion $\Psi(x)$ in Abhängigkeit vom Ort x , mit dem Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x); \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } (0 \leq x \leq L) \\ \infty & \text{wenn } (x < 0, x > L) \end{cases} \quad (2.2)$$

und dem Ansatz

$$\Psi(x) = A \sin(kx), \quad (2.3)$$

erhält man für die Energie

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad \Psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(n \frac{\pi}{L} x) & \text{wenn } (0 \leq x \leq L) \\ 0 & \text{wenn } (x < 0, x > L) \end{cases}, \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.4)$$

eine Quantisierung. Die Teilchen in diesem Potential dürfen folglich nur diskrete Energieniveaus besetzen. Die zugehörige Wellenfunktion Ψ ist eine stehende Welle innerhalb der Potenzialbarrieren, für die mit der Quantenzahl die Anzahl an Knotenpunkten steigt.

In der Realität werden solche Quantenpotentiale für Elektronen zum Beispiel durch die Begrenzung eines Volumenkristalls in einer Dimension realisiert, wobei die Schichtdicke d in der Größenordnung der de Broglie Wellenlänge der Elektronen λ_{dB} von einigen nm sein muss. Eine Möglichkeit hierfür ist die Adsorption einer dünnen Schicht auf ein Substrat. Die resultierenden Systeme haben keine unendlich hohen Potentialwände mehr, sondern Grenzflächen an denen die elektronische Wellenfunktion mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit eindringt, transmittiert und reflektiert wird. Als gute Näherung für die Energie quantisierter Zustände in einer dünnen Schicht hat sich das Phasenakkumulationsmodell bewährt [Mil02, Man02]. Hierbei wird angenommen, dass sich an den Grenzflächen jeweils die Phasen der Wellenfunktionen um einen Betrag $\Phi(E)$ verschieben, welcher von der Energie und der Beschaffenheit der Grenzflächen abhängig ist. Die Wellenfunktion bildet eine stehende Welle innerhalb der dünnen Schicht aus, welche durch die beiden Grenzflächen des Substrats und des Vakuums begrenzt wird. Um nach der Reflektion an einer Grenzfläche auf sich selbst abgebildet zu werden, muss die gesamte Phase der Wellenfunktion also ein vielfaches von 2π sein. Dies führt zur Bohr-Sommerfeld Quantisierung:

$$2\pi n = 2dk(E) + \Phi_V(E) + \Phi_S(E) \quad (2.5)$$

$k(E)$ ist hier die elektronische Wellenzahl und $\Phi_S(E)$ und $\Phi_V(E)$ sind jeweils die Phasenverschiebungen an den Grenzflächen zum Substrat und zum Vakuum. Dieses anschauliche Modell macht klar, dass die Energie der Zustände, die Beschaffenheit der Grenzflächen und die Eigenschaften angrenzender Schichten einen Einfluss auf die quantisierten Zustände haben.

In dem Dünnschichtsystem Pb/Si(111) wird auf das Substrat Silizium eine Bleischicht mit einer Dicke von einigen Monolagen (ML) epitaktisch aufgebracht (siehe Kap. 2.3.4).

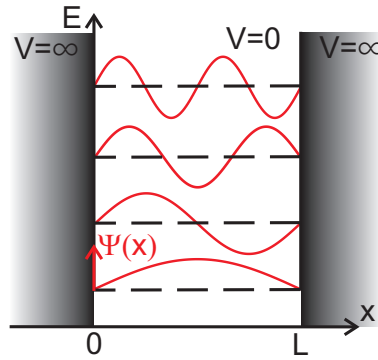


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Wellenfunktion $\Psi(x)$ von Teilchen in einem unendlich hohen Potential in Abhängigkeit vom Ort x innerhalb des Potentials der Breite L , aufgetragen für vier verschiedene Energien.

Da Si(111) eine oberflächenprojizierte Bandlücke besitzt, ist eine elektronische Wellenfunktion, die energetisch innerhalb dieser Bandlücke liegt, aufgrund der starken Dämpfung im Si hauptsächlich auf die dünne Bleischicht begrenzt.

Eine noch wenig erforschte Fragestellung ist die Bindungsstruktur von Pb und Si(111) an der Grenzfläche und deren Einfluss auf die elektronische Struktur in der Pb Schicht. Dieses Hybridsystem fungiert dabei als Modell, um das Verständnis der elektronischen Eigenschaften einer miniaturisierten Struktur und den Einfluss deren Einbettung in eine makroskopische Umgebung zu vertiefen. Die Adressierung dieser Fragen mittels der Untersuchung durch die Photoemissionsspektroskopie ist das Thema dieser Arbeit. Daher werden nun die experimentellen Grundlagen dieser Methodik in den nächsten beiden Unterkapiteln beschrieben.

2.2 Die Photoemissionsspektroskopie

Weil viele der nötigen physikalischen Grundlagen für diese Arbeit in Bezug auf Pb/Si(111) durch die Photoemissionsspektroskopie erlangt wurden, werden in diesem Kapitel sowohl die theoretischen Grundlagen, als auch die Vorgehensweise zur Interpretation der Daten beschrieben.

In der Photoemission wird eine Oberfläche mit Photonen der Energie $h\nu$ bestrahlt, woraufhin Elektronen die Oberfläche verlassen. Dies ist der photoelektrische Effekt, der 1905 von Einstein folgendermaßen erklärt wurde [Ein05]; ein Photon trifft auf ein in der Metalloberfläche mit einer Energie $E = E_B$ relativ zum Fermi-Niveau gebundenes Elektron und gibt seine Energie an dieses Elektron ab. Das Elektron wechselt nun

von einem gebundenen Zustand unterhalb der Fermi Energie E_F auf einen energetisch höher gelegenen Zustand. Ist die Photonenenergie größer als die Summe der Austrittsarbeit Φ und der Bindungsenergie E_B , ist das Elektron nicht mehr an die Kristallatome gebunden. Nun kann es im Festkörper Richtung Oberfläche propagieren; die mittlere freie Weglänge des Elektrons bestimmt die Oberflächensensitivität zu 5-100 Å [Sea79]. Nachdem das Elektron den Festkörper verlassen hat, kann es von einem Detektor registriert werden.¹ Die kinetische Energie des Elektrons ergibt sich nach Austritt aus dem Festkörper dann zu

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi. \quad (2.6)$$

Die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons kann nach Verlassen der Probe entweder durch einen hemisphärischen Analysator [Imh76] oder ein Flugzeitspektrometer gemessen werden. Dies ist die direkte oder 1-Photon Photoemission (siehe Abb. 2.2).

2.2.1 Statische Photoemission

Gleichung 2.6 zeigt den Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie eines Zustands und der kinetischen Energie der Elektronen nach Verlassen der Oberfläche. In Abb. 2.2 wird ein typisches Photoemissionsspektrum für 5 ML Pb/Si(111) mit einer Photonenenergie von $h\nu = 6.0$ eV dargestellt. Die Intensität der Photoemission lässt sich durch die Fermi-Verteilung für die Elektronen im Festkörper $f(E, T)$ (mit T : Temperatur) und das Matrixübergangselement $M(\alpha, h\nu)$, das die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein Elektron vom Anfangszustand in den Endzustand übergeht, beschreiben (α : Winkel unter der das Elektron die Probe verlässt. $h\nu$: Photonenenergie):

$$I(E) \propto M(\alpha, h\nu) f(E, T) A(E, \vec{k}) \quad (2.7)$$

$A(E, \vec{k})$ ist die Einteilchen Spektralfunktion, die direkt mit der Greensfunktion $G(E, \vec{k})$ zusammenhängt [Hüf03, Kir08a]

$$A(E, \vec{k}) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left(G(E, \vec{k}) \right) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\vec{k})}{(E - E_B(\vec{k}))^2 + \Gamma(\vec{k})^2} \quad (2.8)$$

¹Dies ist das 3-Stufen Modell der Photoemission : (1) Anregung des Elektrons, (2) Propagation des Elektrons innerhalb des Festkörpers und (3) Verlassen des Festkörpers. Im Vergleich dazu erklärt das 1-Stufen Modell die Photoemission als Anregung eines Elektrons von einem Bloch Zustand innerhalb des Festkörpers zu einem in den Festkörper hinein gedämpften inversen LEED Zustand im Vakuum [Pen76].

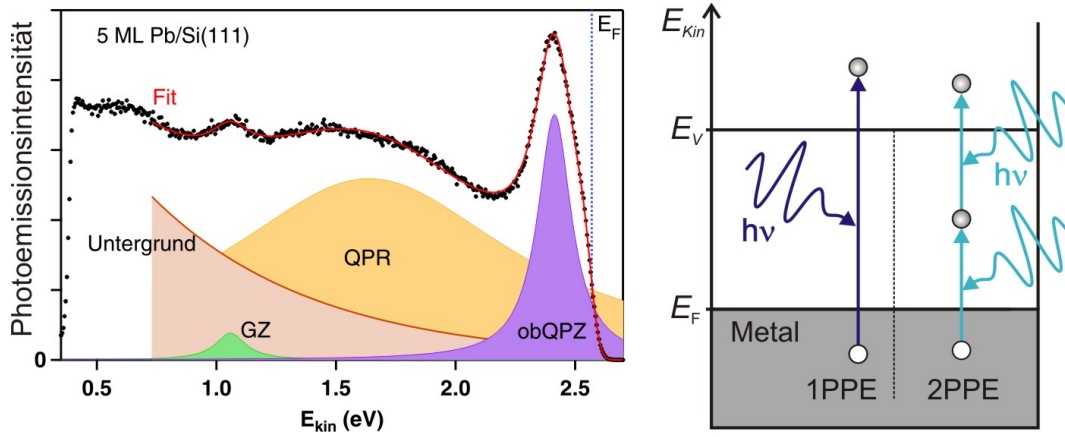


Abbildung 2.2: Links: Typisches Photoemissionsspektrum (schwarze Punkte) mit mathematischer Beschreibung nach Gl. 2.9 (rote Linie). Der Peak bei $E_{kin} = 2.41$ eV ist der oberste besetzte Quantenpotenzial Zustand (obQPZ). Zusätzlich ist eine breite Quantenpotenzial Resonanz (QPR) und ein Grenzflächen Zustand (GZ) an der Pb/Si Grenzfläche zu sehen. Die Lorentz Linien zur Beschreibung der Daten sind als schattierte Flächen gezeigt, sowie ein exponentieller Untergrund zur Beschreibung sekundärer Elektronen. Die gestrichelte Linie bei $E_{kin} = 2.57$ eV zeigt die Fermi Energie E_F im Spektrum. Rechts: Schema für Anregungen durch lineare Photoemission (1PPE) und einfarbige 2-Photon Photoemission (2PPE).

Der letzte Term ist die Spektralfunktion im Falle einer einzelnen Quasiteilchensignatur² der Bindungsenergie $E_B(\vec{k})$ und der Linienbreite $\Gamma(\vec{k})$. Dieser Term entspricht einer Lorentz Funktion. Somit ergibt sich für die Funktion zur Beschreibung der Photoemissionsintensität:

$$I(E, \vec{k}) = \left\{ \left(\underbrace{\sum_Z \left(I_Z A_Z(E, \vec{k}) \right)}_{\text{spektrale Signatur}} + \underbrace{B e^{-CE}}_{\text{Untergrund}} \right) f(E, T) \right\} \times \zeta(\nu, \Delta\nu). \quad (2.9)$$

Es wird angenommen, dass A_Z jeweils die spektrale Funktion eines Zustandes nach Gl. 2.8 sei mit I_Z für die gemessene Photoemissionsintensität eines Zustandes. Der addierte exponentielle Untergrund, der das Photoemissionssignal überlagert, stammt von sekundären Elektronen³ und f modelliert die Fermiverteilung dar. Zu guter Letzt wird das Spektrum von der spektralen Breite des Lasers verbreitert. Mathematisch wird

²Unter dem Begriff Quasiteilchen stellt man sich im Kontext der Fermi Flüssigkeit Elektronen vor, die im Festkörper in eine kohärent sich mitbewegende Wolke aus virtuellen Anregungen gekleidet sind (für Details siehe [Hüf03]). Da dies für die vorliegende Arbeit nicht von Relevanz ist, wird hier nicht näher darauf eingegangen.

³Diese Annahme eines energieabhängigen Untergrundes wurde von Shirley [Shi72] und Tougaard [Tou93] vorgeschlagen und wird z.B. auch in der Röntgen Photoemissionsspektroskopie verwendet.

dies durch die Faltung mit einer Gauss Verteilung $\zeta(\nu, \Delta\nu)$ beschrieben. Gl. 2.9 wird in dieser Arbeit verwendet, um die Eigenschaften Linienbreite $\Gamma(\vec{k})$ und Bindungsenergie $E_B(\vec{k})$ der spektralen Signaturen zu quantifizieren. Wie im Spektrum Abb. 2.2 zu sehen ist, lassen sich die spektralen Signaturen damit in guter Übereinstimmung mit den Daten beschreiben. Das spektralen Signaturen werden im Detail in Kap. 3.1 diskutiert.

Mit Hilfe der direkten Photoemission können (wie oben beschrieben) besetzte elektronische Zustände spektroskopiert werden. Die Photoemission bietet auch die Möglichkeit, die unbesetzte Bandstruktur zu untersuchen. Dies wird mittels der 2-Photonen Photoemission (2PPE) gemacht (siehe Schema in Abb. 2.2). Ein Elektron wird dabei durch die Absorption von zwei Photonen von der Probe gelöst, dessen Energie $h\nu$ jeweils kleiner, in Summe aber größer als die Austrittsarbeit Φ ist. Dabei gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit, mit der das Elektron mit einem unbesetzten Zustand wechselwirkt. Diese Wechselwirkung äußert sich wiederum als spektrale Signatur im Spektrum, die analog zur direkten Photoemission mittels Gl. 2.9 analysiert wird.

Um die besetzte und unbesetzte elektronische Bandstruktur spektroskopieren zu können muss auch die Impulskomponente der Elektronen im Photoemissionsprozess bestimmt werden. Beim Übergang eines Elektrons aus der Kristalloberfläche in das Vakuum bleibt der Impuls parallel zur Oberfläche k_{\parallel} erhalten. Ursache hierfür ist die Translationsinvarianz parallel zur Oberfläche, die durch die periodische Gitterstruktur gegeben ist. Es ergibt sich

$$k_{\parallel}(E_{\text{kin}}, \alpha) = \frac{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}}{\hbar} \sin \alpha \quad (2.10)$$

mit der Elektronenmasse m_e , dem Planckschen Wirkungsquantum \hbar und dem Austrittswinkel des Elektrons α . Durch die Messung des Winkels, in dem die Elektronen die Probe verlassen und unter Berücksichtigung ihrer kinetischen Energie kann der Ursprungsimpuls parallel zur Oberfläche ermittelt werden, den das Elektron vor Verlassen der Oberfläche besaß. Da die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche durch die Potenzialdifferenz zwischen Vakuum und Festkörper gebrochen ist, verändert sich der senkrechte Impuls k_{\perp} beim Verlassen der Oberfläche. Daher kann k_{\perp} nur durch die genaue Kenntnis der Potentialänderung exakt bestimmt werden. Dies ist nicht Thema dieser Arbeit und ist im Detail in [Hüf03] erklärt.

2.2.2 Zeitaufgelöste Photoemission

Durch die zeitaufgelöste 2 Photonen Photoemission ist es in den letzten zwei Jahrzehnten möglich geworden, die Populationsdynamik von Elektronen direkt in der Band-

struktur zu beobachten [Fau95, Pet97, Mil02, Wei02b]. Diese Methode wird hier mittels ultrakurzer Laserpulse im Femtosekundenbereich verwendet, dessen Photonenenergie jeweils kleiner ist, als die Austrittsarbeit. Durch einen Anregepuls werden unter anderem unbesetzte elektronische Zustände transient populiert, deren Population durch einen Nachweispuls im Emissionsspektrum messbar ist. Für den Anrege- und den Nachweispuls werden in dieser Arbeit unterschiedliche Energien gewählt (siehe Abb. 2.3), damit im Signal durch eine zeitliche Verschiebung zwischen den Laserpulsen der Anrege- vom Nachweispuls unterschieden werden kann. Zu welcher Bindungsenergie in der unbesetzten Bandstruktur eine spektrale Signatur zuzuordnen ist, kann durch die zeitliche Verzögerung der zwei Pulse Δt und einer Analyse der Populationsdynamik ermittelt werden. Dies wird im folgenden näher erläutert.

Wie in Abb. 2.3 (a) und (b) schematisch gezeigt, ergeben sich in der 2-farbigem 2PPE für die unbesetzte Bandstruktur zwei Bereiche (schraffiert blau und rot). Der Bereich in der Nähe der Fermi Energie E_F wird mit dem roten Laserpuls mit der Energie $h\nu_1$ populiert und mit dem blauen Laserpuls mit der Energie $h\nu_2 > h\nu_1$ abgefragt, der Bereich in der Nähe der Vakuum Energie E_V umgekehrt. Diese beiden Bereiche werden durch die Photoemission gleichzeitig und sich überlagernd im Spektrum abgebildet. Der zuzuordnende Energiebereich im Spektrum errechnet sich folgendermaßen:

Die schnellsten Elektronen im 2PPE Spektrum stammen von der Fermi Kante und werden durch die Absorption von zwei Photonen photoemittiert. Für diesen Vorgang ergibt sich ein Endzustand mit kinetischer Energie E_{kin}^F , also gilt $h\nu_1 + h\nu_2 = E_{kin}^F + \Phi$. Ein Elektron von einem normalerweise unbesetzten Zustand im roten Bereich absorbiert ein Photon der Energie $h\nu_2$, überwindet die übrige Energiedifferenz von $\Phi - E_B$ und wird bei der kinetischen Energie $E_{kin}^B = h\nu_2 - (\Phi - E_B)$ nachgewiesen. Somit kann die Bindungsenergie eines Zwischenzustands im roten Bereich nahe der Fermi Kante bei E_{kin}^B berechnet werden durch $E_B = -E_{kin}^F + h\nu_1 + E_{kin}^B$. Diese Überlegung kann ebenfalls für den mittels $h\nu_2$ angeregten Zwischenbereich angewendet werden. Daraus folgt, dass E_{kin}^F als Referenz im Spektrum jeweils der Pulsenergie des Anregungspulses zugeordnet wird, um die Bindungsenergie eines unbesetzten Zustands zu ermitteln.

Abb. 2.3 (c) zeigt den Ursprung des Untergrunds, der durch konkurrierende Prozesse aus einfarbiger 2- und 3-Photonen Photoemission entsteht. Da er unabhängig ist von der zeitlichen Verschiebung der Laserpulse gegeneinander und in allen Messungen dieser Arbeit maximal 3 % des Signals ausmacht, kann er vernachlässigt werden. Abb. 2.3 zeigt außerdem ein typisches 2-Farben 2PPE Spektrum mit Pulsenergien von $h\nu_1 = 1.89$ eV und $h\nu_2 = 3.77$ eV ohne zeitliche Verzögerung zwischen den beiden Laserpulsen. Exemplarisch ist für die mittlere spektrale Signatur ein Fit der Peakposition mittels Gl.

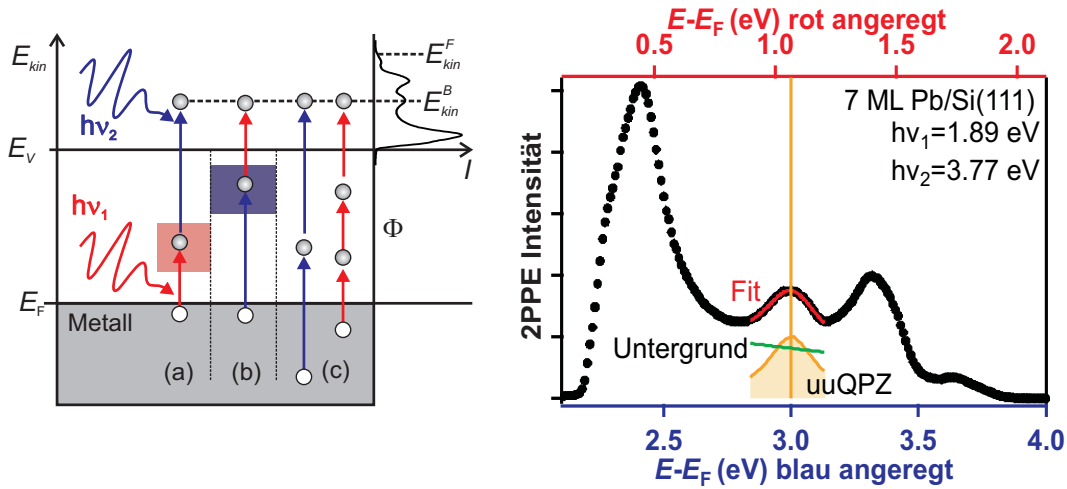


Abbildung 2.3: Schema für die Anregungen bei zweifarbigem 2PPE. (a) Ein Elektron wird durch zwei Photonen aus der Probe herausgelöst, dabei wird die unbesetzte Bandstruktur nahe der Fermi Kante E_F sondiert. (b) Konkurrierendes 2PPE Anregungsschema, das die unbesetzte Bandstruktur nahe der Vakuumenergie E_V sondiert und bei der selben kinetischen Energie endet wie (a). (c) Untergrund verursacht durch gleichzeitige Anregung von Elektronen durch jeweils 2 blaue oder 3 rote Photonen. Aus [Kir08a] und abgeändert. Spektrum: gemessenes Spektrum zum Vergleich mit dem Schema. Durch die konkurrierenden Photoemissionsprozesse in (a) und (b) ergeben sich für die Interpretation und Zuordnung der spektralen Signaturen zwei Energieachsen. Die Bestimmung der Bindungsenergie der Zustände aus spektralen Signaturen erfolgt wie in der statischen Photoemission über Gl. 2.9 (siehe Text für Details).

2.9 eingezeichnet. Wie in der statischen Photoemission gezeigt, kann eine spektrale Signatur durch einen exponentiellen Untergrund in Summe mit einer Lorentzfunktion, gefaltet mit einer Gaußfunktion für die Laserbandbreite, beschrieben werden. Durch die in Abb. 2.3 (a) und (b) dargestellten Anregungsmechanismen ergeben sich zwei Energieachsen, die nur aus einem Spektrum nicht eindeutig den spektralen Signaturen zugeordnet werden können. Um diese Zuordnung von spektralen Signaturen korrekt zu gewährleisten, werden Spektren für eine veränderliche zeitliche Verzögerung Δt zwischen den zwei Laserpulsen genommen (siehe Abb. 2.4). Zum besseren Verständnis ist dies unter Vernachlässigung der Laserpulsdauer oder der exakten Relaxationszeit der Zustände schematisch in Abb. 2.4 dargestellt. Eine spektrale Signatur A im Spektrum zeigt noch Intensität, falls ein Zustand energetisch in der Nähe von E_V liegt, blau angeregt und nach einer Verzögerungszeit $\Delta t < \tau_A$, der Relaxationszeit von Zustand A, durch den roten Puls abgefragt wird. Im Gegensatz dazu ist eine spektrale Signatur B,

die sich in der Nähe von E_F befindet im Spektrum nicht mehr messbar (siehe Bereich „BLAU angeregt“). Genau anders herum verhält es sich, falls ein Zustand mit dem roten Puls angeregt und nach einer zeitlichen Verzögerung $\Delta t < \tau_B$ mit dem blauen Puls abgefragt wurde. Hier zeigt die Signatur B von einem Zustand in der Nähe von E_F noch spektrale Intensität, während die Signatur A, die von einem Zustand in der Nähe von E_V verursacht wird, keine spektrale Intensität mehr zeigt (siehe Bereich „ROT angeregt“). Gibt es keine zeitliche Verzögerung zwischen dem roten und blauen Laserpuls, sind alle Zustände im Spektrum sichtbar (siehe Bereich „ROT+BLAU angeregt“).

Abb. 2.4 zeigt exemplarisch die Photoemissionsintensität in Falschfarben als Funktion der Energie und des Zeitunterschiedes zwischen den Laserpulsen Δt . Vergleichbar mit dem Spektrum in Abb. 2.3 sind zwei Energieachsen eingezeichnet. Die Zuordnung der drei gemessenen Zustände erfolgt nun über die zeitliche Intensitätsverteilung der jeweiligen spektralen Signatur, die über der Falschfarbendarstellung gezeigt ist. Der Intensitätsschwerpunkt der spektralen Signatur geringster Energie ist in Richtung roter Zeitachse verschoben. Somit ist davon auszugehen, dass er dem energetisch näher an E_F liegenden Bereich zuzuordnen ist mit einer Bindungsenergie von $E - E_F \approx 0.5$ eV. Der energetisch nächsthöhere Zustand zeigt ein ähnliches Verhalten, wenngleich weit weniger ausgeprägt und ist somit der Bindungsenergie von $E - E_F \approx 1.1$ eV zuzuordnen. Der energetisch höchste Zustand zeigt den Schwerpunkt in der zeitlichen Intensitätsverteilung hin zu den blau eingefärbten Verzögerungszeiten, wird somit durch den blauen Laserpuls populiert und durch den roten Laserpuls abgefragt. Er kann somit der Bindungsenergie von $E - E_F \approx 3.3$ eV zugeordnet werden. Zum Vergleich ist die 2PPE Intensität in Abhängigkeit von Δt für den Bereich mit höchster Energie mit einem kleinen Offset (schwarze Punkte) eingefügt. Im folgenden wird erklärt, dass dies die zeitliche Intensitätsverteilung der Überlagerung beider Laserpulse darstellt.

Es ergibt sich für die Photoemissionsintensität $I^{2PPE}(E, \Delta t)$ bei einer Energie E im Spektrum in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen den Laserpulsen

$$I^{2PPE}(E, \Delta t) \propto \int dt F_{XC}(t - \Delta t) R(E, t) \quad (2.11)$$

wobei F_{XC} die Faltung der zwei als zeitlich gaussförmig angenommenen Laserpulse ist (siehe Kapitel 2.3.2) und $R(E, t)$ die Antwortfunktion. Diese ist die Beschreibung der Populationsdynamik des untersuchten Systems bei einer Energie E . Für ein System mit unendlich kleiner Relaxationszeit ist die Antwortfunktion eine δ Funktion, wodurch Gl. 2.11 zur zeitabhängigen Überlagerung der Laserpulse $F_{XC}(\Delta t)$ wird. Somit kann diese durch die Messung der zeitabhängigen 2PPE Intensität für ein System mit sehr hoher Relaxationsrate $\Gamma \gg 1/\tau_{\text{Laser}}$ mit der Laserpulsdauer τ_{Laser} bestimmt werden.

Aus der in Abb. 2.4 gezeigte zeitlichen 2PPE Intensitätsverteilung kann mittels einer angepassten Gaußfunktion die zeitliche volle Halbwertsbreite zu $\tau_{\text{FWHM}} = 82 \pm 3$ fs bestimmt werden (schwarze Linie). Unter der Annahme, dass sowohl der Anrege- als auch der Abfragepuls gaußförmig sind⁴, ergibt sich für die zeitliche Überlagerung der Intensität beider Pulse über die Faltung zweier Gaußfunktionen wieder eine Gaußfunktion der vollen Halbwertsbreite $\tau_{\text{FWHM}} = \sqrt{\tau_1^2 + \tau_2^2}$ mit τ_1 und τ_2 jeweils der vollen Halbwertsbreite des Pulses mit $h\nu_1$ und $h\nu_2$. Damit ergibt sich unter der Annahme, dass beide Pulse dieselbe Pulsdauer haben, eine Pulsdauer von $\tau_{\text{Laser}} = 52 \pm 3$ fs in guter Übereinstimmung mit den Spezifikationen des Lasersystems (siehe Kapitel 2.3.2). Mit diesem mathematischen Rüstzeug lässt sich das zeitabhängige Verhalten spektraler Signaturen beschreiben. Auf die jeweilige Antwortfunktion wird detailliert in Kapitel 2.5.3 und 3.2 eingegangen. Die Abhängigkeit der Elektronendynamik vom Parallelimpuls k_{\parallel} lässt sich wiederum aus der Winkelabhängigkeit der zeitabhängigen Photoemissionsspektren gewinnen (siehe Kap. 2.2.1).

⁴Da das Spektrum mittels einer Gaußfunktion sehr gut beschrieben werden kann und der Puls fouriertransformlimitiert ist, kann aufgrund des Zusammenhangs über die Fouriertransformation davon ausgegangen werden, dass die zeitliche Pulsform auch einer Gaußfunktion entspricht. Siehe auch Kap. 2.3.2

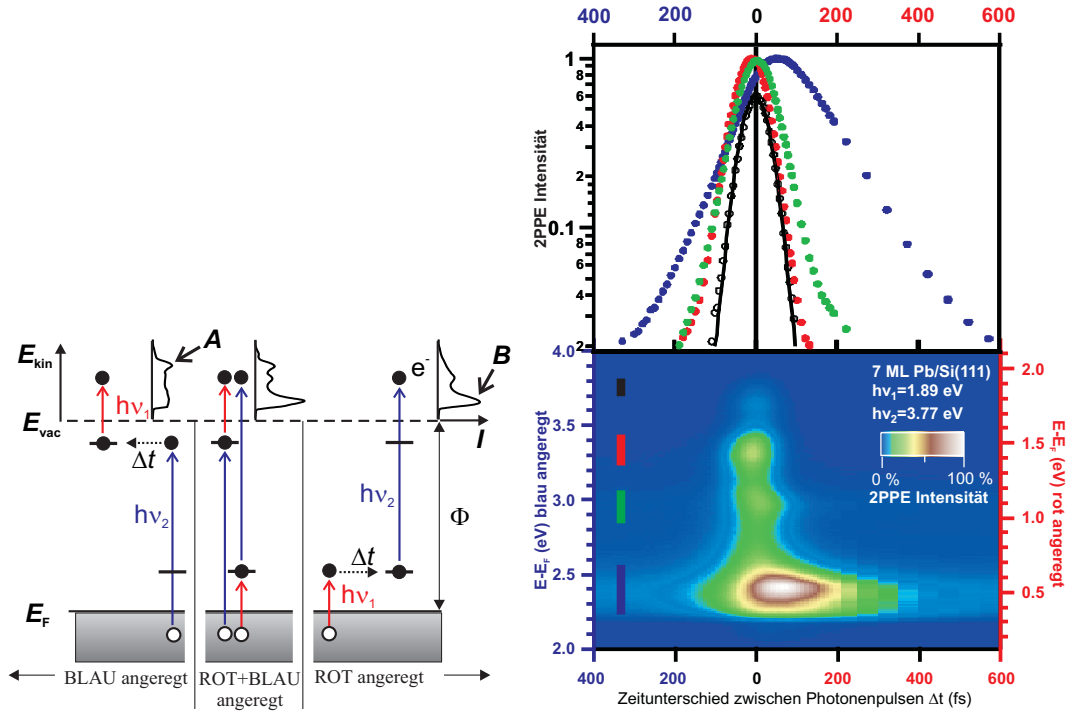


Abbildung 2.4: Links: Anregungsschema zur zeitabhängigen 2PPE. BLAU angeregt: wenn der blaue Photonpuls mit der Energie $h\nu_2$ früher die Probe erreicht, werden Elektronen in die Nähe des Vakuumniveaus E_{vac} angeregt. Durch Streuung verändert sich die Population der normalerweise unbesetzten Zustände, die durch den roten Photonpuls mit der Energie $h\nu_1 < h\nu_2$ nach einer Zeit Δt abgefragt werden kann. Die spektrale Signatur A kann einer Energie in der Nähe E_{vac} zugeordnet werden, da die vorhandene Photoemissionsintensität eine bestehende Population belegt. ROT angeregt: dasselbe gilt für einen Zustand nahe der Fermi Energie E_F , der durch den roten Photonpuls angeregt wird. Die spektrale Signatur B ist in diesem Fall nach einer Verzögerungszeit Δt noch im Spektrum sichtbar. Für $\Delta t \approx 0$ geschehen beide Anregungsmöglichkeiten gleichzeitig (siehe Abb. 2.3), sodass alle spektralen Signaturen im Spektrum auftreten (siehe Text für Details). Aus [Kir08a] und abgeändert. Rechts: Intensität in Falschfarben als Funktion der Verzögerungszeit Δt und der Bindungsenergie $E - E_F$ für 7 ML Pb/Si(111), gemessen mit dem TOF und dem optisch parametrischen Verstärker (OPA) (siehe Kap. 2.3.1). Δt auf der Seite mit blauen (roten) Achsenbeschriftungen entspricht Anregungen durch blau (rot) zuerst. Das Spektrum für $\Delta t = 0$ ist zum Vergleich in Abb. 2.3 gezeigt. Rechts oben: 2PPE Intensität der spektralen Signaturen integriert über den farbig markierten Bereich der Falschfarbendarstellung darunter in Abhängigkeit von Δt .

2.3 Experimentelle Details

Die zeitaufgelösten Photoemissionsexperimente, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, kombinieren die Technik der zeitabhängigen 2-Photonen Photoemission (tr2PPE) mit der winkelaufgelösten Photoemission, um sowohl die unbesetzte Bandstruktur, als auch die impuls aufgelöste Elektronendynamik zu untersuchen. Dafür wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl ein Femtosekunden Lasersystem, als auch eine Ultrahochvakuum (UHV) Kammer mit Möglichkeiten zur Probenpräparation und Photoelektronenspektroskopie in Betrieb genommen. Im folgenden wird die experimentelle Anordnung zur Durchführung dieser Experimente beschrieben.

2.3.1 Überblick über das Lasersystem

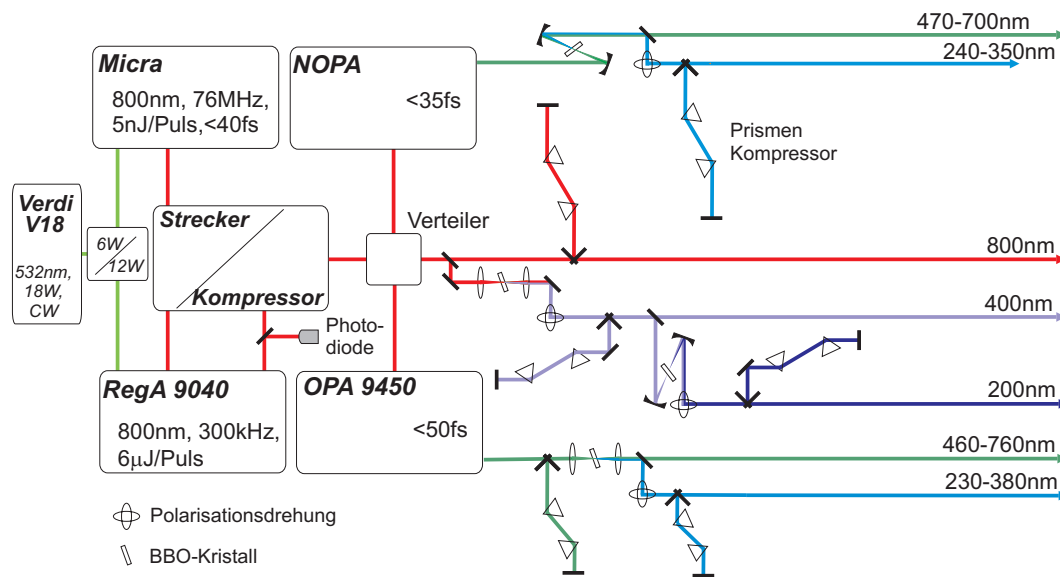


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Erzeugung von femtosekunden Laserpulsen. Der Ausgangslaser Verdi V18 wird aufgeteilt, um den Breitbandoszillator Micra und den regenerativen Verstärker RegA 9040 zu pumpen. Durch einen Verteiler-Aufbau können die RegA Ausgangspulse wahlweise zum NOPA, OPA oder zur Erzeugung der Frequenzverdopplung/-vervierfachung weitergeleitet werden. Somit ist es möglich Experimente sehr unterschiedlicher Photonenenergie durchzuführen (siehe Text für Details). Durch die Propagation durch das Laser System wird durch die verwendeten Optiken eine Phasenmodulation bewirkt, die zu einer zeitlichen Verbreiterung der Pulse führt. Zur Kompensation dieses Effekts werden Prismenkompressoren verwendet. Abb. aus [Ret12b] und modifiziert.

Zur Durchführung der Photoemissionsexperimente wird ein verlässliches Lasersystem benötigt. Zum einen muss es genügend Photonen und damit Photoelektronen erzeugen, um eine aussagekräftige Statistik zu erhalten. Zum anderen spielen die Pulsdauer und Wellenlänge eine entscheidende Rolle bei der Auswertung der Experimente. Hier soll lediglich ein Überblick über das verwendete System und dessen Spezifikationen gegeben werden. Für die detaillierte Beschreibung zur Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen sei hier auf die etablierte Literatur verwiesen [Boy92, Rul98]. In dieser Arbeit wurde ein kommerzieller Breitbandoszillator von Coherent (Coherent Micra-18 [Coh]) verwendet (siehe Abb. 2.5). Ein Titan dotierter Saphir Kristall (Ti:Sa) fungiert hier als Laserkristall. Ausgezeichnet ist dieser Kristall durch sein breites Emissionsspektrum von 670 bis 1070 nm, das Laserpulse von etwa 30 fs mit einer im Bereich von $\lambda \approx 780 - 820$ nm wählbaren Zentralwellenlänge ermöglicht. Um solch kurze Laserpulse zu erzeugen, muss im Laserresonator zusätzlich kohärente Phasenkopplung der longitudinalen Resonatormoden gewährleistet sein, die durch Kerr-Linsen Modenkopplung erreicht wird [Boy92, Rul98].

Mit Hilfe des Ti:Sa Kurzpulslasers können Laserpulse mit einer Pulsenergie von ≈ 5 nJ, einer Pulsdauer von unter 40 fs und einer Wiederholrate von 80 MHz produziert werden. Allerdings werden für die Konversion der Wellenlänge in nichtlinearen Kristallen höhere Pulsenergien benötigt. Daher wird zur weiteren Verstärkung dieser Pulse das sogenannte „Chirped Pulse Amplification“-Prinzip (CPA) ausgenutzt, da die Maximalintensität mit kurzem Puls für einen Verstärkerkristall zu groß wäre. Dafür wird der 30 fs Puls durch einen Gitterstreckter vor dem Eintritt in den regenerativen Verstärker (Coherent *RegA* 9040 [Coh97]) zeitlich verlängert. Im Verstärker läuft ein Laserpuls dann 20-30 mal durch einen zweiten Resonator mit Ti:Sa Kristall, in dem der Puls weiter verstärkt wird. Nach dem Verstärkungsprozess wird die zeitliche Pulsverlängerung wieder durch einen Gitterkompressor rückgängig gemacht. Mit dieser Methode werden im Rahmen dieser Arbeit Laserpulse mit einer Energie von $7 \mu\text{J}$ und einer Wiederholrate von 250 kHz erzeugt [Coh97]. Um den Wellenlängenbereich unterhalb von 800 nm zugänglich zu machen und die Wellenlänge flexibel durchstimmen zu können wird auf nichtlineare Konversionsprozesse zurückgegriffen [Cer03, She07, Sch07], die im folgenden näher erläutert werden.

Das Funktionsprinzip von optisch parametrischer Verstärkung (OPA) besteht darin, Pumppulse der Energie $\hbar\omega_p$ zu nutzen, um Signalepulse einer gewünschten Energie $\hbar\omega_s$ zu verstärken. Aufgrund der Energieerhaltung während des Verstärkungsprozesses in einem optisch parametrischen Kristall entstehen gleichzeitig Pulse der Energie $\hbar\omega_i$,

genannt Idlerpulse. Aufgrund der Energieerhaltung gilt:

$$\hbar\omega_P = \hbar\omega_S + \hbar\omega_I. \quad (2.12)$$

Für eine effiziente Verstärkung der Signalpulse muss außerdem die Impulserhaltung

$$\hbar\vec{k}_P = \hbar\vec{k}_S + \hbar\vec{k}_I \quad (2.13)$$

mit \vec{k}_P , \vec{k}_S und \vec{k}_I jeweils den Wellenvektoren der Pump-, Signal- und Idlerpulse, erfüllt sein (siehe Abb. 2.6). Der Zusammenhang zwischen der Energie und dem Impuls einer Lichtwelle in einem Medium hängt vom wellenlängenabhängigen Brechungsindex $n(\omega)$ ab. Mit c der Lichtgeschwindigkeit und der Relation

$$|\vec{k}| = k = \frac{\omega}{c}n(\omega), \quad (2.14)$$

ergibt sich damit der Zusammenhang zwischen Kreisfrequenz ω und Wellenvektor k . Aus Gl. (2.13) und (2.14) folgt die Bedingung

$$n_P = \frac{n_I\omega_I + n_S\omega_S}{\omega_P}. \quad (2.15)$$

Da sich die Brechungsindizes in isotropen Kristallen nicht unabhängig voneinander einstellen lassen, um diese Bedingung zu erfüllen, wird auf doppelbrechende Kristalle zurückgegriffen. Diese besitzen einen ordentlichen n_o und einen außerordentlichen Brechungsindex n_e , abhängig von der Polarisation der Lichtwelle zur optischen Achse des Kristalls. Durch die geeignete Wahl des Winkels φ der Polarisation zur optischen Achse wird die Phase der Pump-, Signal- und Idlerpulse angepasst, was zu einer effizienten Verstärkung der Signalpulse führt. Sind Signal- und Idlerpuls gleich polarisiert und der Pumpimpuls abweichend davon, spricht man von Typ I Phasenanpassung (ooe) [Cer03]. In diesem Fall ergibt sich als Bedingung für den Phasenanpassungswinkel φ

$$n_{eP}(\varphi)\omega_P = n_{oS}\omega_S + n_{oI}\omega_I. \quad (2.16)$$

Durch geeignete Wahl von φ muss also Gl. (2.16) erfüllt werden, damit die Signalpulse maximal verstärkt werden.

Durch die Phasenanpassung ist die Bedingung für eine Verstärkung der Signalpulse für genau eine Wellenlänge festgelegt. Es kann gezeigt werden, dass die Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten der Signal- und Idlerpulse die Bandbreite der Phasenanpassung bestimmen [Cer03]. Da im kollinearen Fall die Bedingungen für die Gruppengeschwindigkeiten der Signal- und Idlerpulse über die Phasenanpassung festgelegt sind, ist also ebenfalls die Bandbreite der Signalpulse festgelegt (siehe Abb. 2.6 (a)). Da

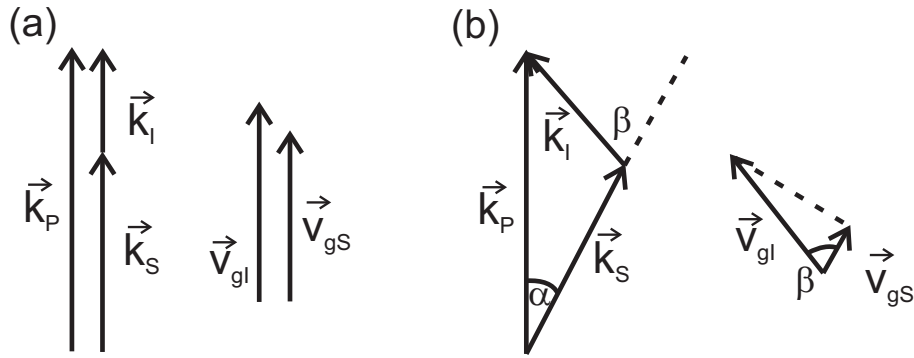


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Impulserhaltung (Phasenanpassung) und Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten im Prozess optisch parametrischer Laserpulsverstärkung für den OPA (a) und den NOPA (b). Siehe Text für Details.

eine ausreichende Bandbreite der Laserpulse die Voraussetzung für kurze Pulse sind, ergeben sich dadurch im kollinearen Fall des OPA-Prozesses Limitierungen für die erreichbaren Pulsdauern.

Im nicht-kollinearen Fall überlagern sich Pump- und Signalpuls unter einem Winkel α (unabhängig von der Wellenlänge). Dieser repräsentiert damit einen weiteren Freiheitsgrad, durch den die Anpassung der Phase und Gruppengeschwindigkeit gleichzeitig erreicht werden kann (siehe Abb. 2.6 (b)). Es kann gezeigt werden, dass gleichzeitig zur Phasenanpassung eine Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten erlangt werden kann, falls die Gruppengeschwindigkeit der Signalepulse gleich ist der Projektion der Gruppengeschwindigkeit der Idler Pulse auf die Richtung der Signal Pulse (siehe Abb. 2.6 (b)). Dadurch wird im nicht-kollinearen Fall die Bedingung der Impulserhaltung für einen breiteren Wellenlängenbereich erfüllt, sodass die Bandbreite des verstärkten Signalepulses breiter ist im Vergleich zum kollinearen Prozess. Da die Bandbreite mit der Pulsdauer über die Fouriertransformation verknüpft sind, ist es somit möglich, verstärkte Pulse von kürzerer Pulsdauer zu erzeugen [Cer03].

Im in dieser Arbeit verwendeten kollinearen OPA (Coherent OPA 9450) werden die 800 nm Laserpulse durch einen 75/25 Strahlteiler aufgeteilt und zum einen in einem BBO Kristall auf eine Wellenlänge von 400 nm frequenzverdoppelt (dieser Teil fungiert als Pumpimpuls). Zum Anderen wird die Bandbreite durch ein Saphir Plättchen aufgeweitet, wodurch ein sogenanntes „Weißlicht“ Spektrum entsteht (dieses fungiert als Signalepuls). In einem zweiten BBO Kristall werden diese beiden Pulse dann räumlich und zeitlich überlagert, wodurch bei geeigneter Wahl des Kristallwinkels die Phasenanpassung erreicht wird. Da einer dieser Pulse dem „Weißlicht“ Spektrum entspricht, kann

über die geeignete Wahl der zeitlichen Verschiebung der Pulse gegeneinander die gewünschte Wellenlänge zur Verstärkung gewählt werden. Dadurch ist es möglich durch den OPA die Wellenlänge im Bereich von 460 bis 760 nm zu konvertieren und durch einen nachfolgenden β -Bariumborat (BBO) Kristall durch Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) mit 230 bis 380 nm und 50 fs Pulsdauer zu erweitern [Coh94].

Durch nicht-kollineare optisch parametrische Verstärkung wird im NOPA (Clark-MXR, Inc. NOPA) die Eingangswellenlänge von 800 nm auf 470 bis 700 nm mit einer Pulsdauer von 35 fs erweitert. Der Aufbau des NOPA ist bis auf die Kollinearität äquivalent zum OPA. Wiederum kann durch SHG in einem nachfolgenden BBO Kristall die Wellenlänge weiter auf 240 bis 350 nm konvertiert werden.

Abschließend wurde für die Experimente zur direkten Photoemission die Ausgangswellenlänge von $\lambda = 800$ nm verwendet, um in zwei aufeinander folgenden BBO Kristallen jeweils die zweite Harmonische zu erzeugen, sodass eine Wellenlänge von 200 nm für die Charakterisierung der Schichtdicken zur Verfügung steht (siehe Kap. 2.3.4).

2.3.2 Charakterisierung von Laserpulsen

Die Charakterisierung der Laserpulse geschieht sowohl spektral, zeitlich, als auch räumlich. Für die Spektroskopie werden Spektrometer von Ocean Optics verwendet. Da die Spektren keine Information über die Phasenbeziehung der spektralen Komponenten enthalten, kann die zeitliche Verteilung des Laserpulses daraus nicht eindeutig bestimmt werden [Rul98]. Daher wird für die zeitliche Charakterisierung der Pulse ein frequenz aufgelöster Autokorrelator (FROG) hinzugezogen [Tre02]. Zur Analyse des räumlichen Strahlprofils wird der Laserpuls zudem mit Hilfe einer CCD Kamera direkt im Strahlweg aufgenommen. Im folgenden werden kurz typische Ergebnisse für die in dieser Arbeit verwendeten Laserpulse gezeigt.

Spektralanalyse und zeitliche Charakterisierung der ultrakurzen Pulse

Abb. 2.7 zeigt typische Spektren für Pulse, die mit dem OPA und NOPA erzeugt werden können. Diese werden mit dem kommerziellen Spektrometer HR4000 CG-UV-NIR von Ocean Optics (200 - 1100 nm) aufgenommen. Um das Spektrum im Strahlengang messen zu können wird eine Glasfaser zur Einkopplung in das Spektrometer verwendet. Die durchgezogenen Linien in Abb. 2.7 zeigen jeweils eine angepasste Gaußfunktion, mit der die volle Halbwertsbreite als die spektrale Bandbreite der Laserpulse bestimmt wird. Wie zu sehen ist, bietet der NOPA durch die höhere Phasenanpassungsbreite eine

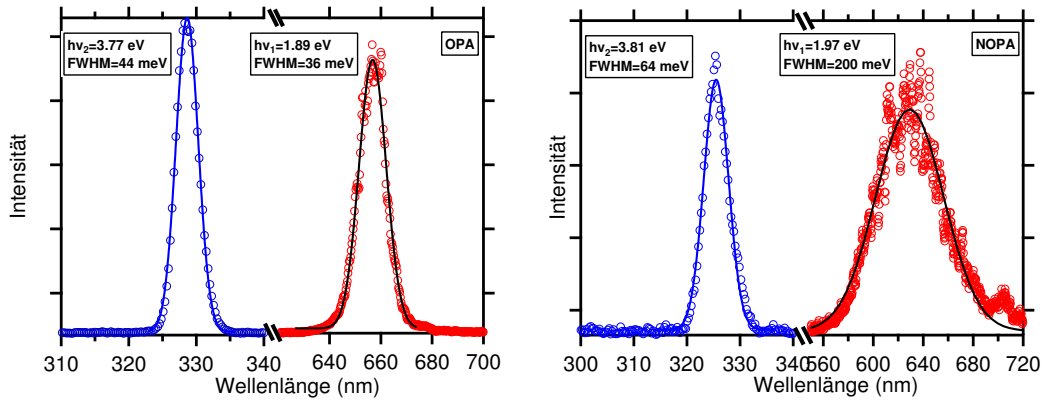


Abbildung 2.7: Typische Laserspektren von OPA und NOPA Ausgang und jeweils deren zweite Harmonische (Kreise). Die Linien beschreiben jeweils eine an die Daten angepasste Gauß Kurve, durch die die Pulsparameter bestimmt werden.

deutlich größere Bandbreite von 200 meV. Dadurch bietet er die Möglichkeit kürzere Laserpulse zu erzeugen [Rul98].

Die Messung von Pulsdauern im fs-Bereich ist nicht trivial, da dieser Zeitbereich elektronisch nicht zugänglich ist. Deshalb wurden verschiedene Techniken entwickelt, die den Puls selbst als Vergleichsmaß verwenden. Eine vergleichsweise einfache Umsetzung dieser Idee ist der Intensitätsautokorrektor. In ihm wird der Laserpuls aufgespalten in ein Signal und dessen Kopie. Durch die zeitliche Überlagerung des Signals mit seiner Kopie kann nun Rückschlüsse gezogen werden auf die Pulsdauer, jedoch ist die genaue Pulsform aus dieser Messung nicht bestimmbar, da die Information der Phasenbeziehung der spektralen Komponenten fehlt. Daher ist diese Methode fehlerbehaftet [Arm67].

Die in dieser Arbeit verwendete Methode, um die volle Information über die Intensität $I(t)$ und die Phase $\Phi(t)$ der Pulse zu bestimmen ist der frequenz aufgelöste Autokorrektor (SHG-FROG) [Tre97, Tre02]. Dieser liefert Informationen über die zeitliche Lage der spektralen Komponenten im Puls. Damit ist es möglich über einen iterativen Algorithmus die genaue Pulsform und Phase und damit das zeitliche Profil zu bestimmen [DeL94].

Der hier verwendete FROG ist ein kommerziell erhältlicher FROG der Firma Femtos in „single shot“-Konfiguration. Mit seiner Hilfe wird die Pulsdauer im Experiment gemessen und mit der zeitlichen Überlagerung der Laserpulse in der 2PPE Intensität verglichen, um die korrekte Bestimmung der Pulsdauer zu bestätigen (vgl. 2.2.2) und um jeweils den OPA und NOPA zu kalibrieren. Exemplarisch ist eine Messung eines NOPA Ausgangspulses in Abb. 2.8 gezeigt, dessen x-Achse die Wellenlänge und y-Achse

das zeitliche Verhältnis zwischen den spektralen Komponenten Δt des Laserpulses darstellt. Die Maximalwellenlänge von $\lambda = 347$ nm ist die SHG des NOPA Laserpulses, die durch das SHG FROG zur Charakterisierung des NOPA Laserpulses verwendet wird [Tre97]. Die in der Falschfarbendarstellung gezeigte „zigarrenförmige“ Signatur verdeutlicht, dass im Bereich der höchsten Pulsintensität die zeitliche Lage der spektralen Komponenten im Puls die gleiche Phasenbeziehung zueinander haben. Zur Analyse wird ein iterativer Algorithmus zur Rückrechnung auf die reele zeitliche Pulsform verwendet [Tre97, Tre02].

In Abb. 2.8 auf der rechten Seite ist diese zurückgerechnete zeitabhängige Stärke des elektrischen Feldes des Pulses inklusive der relativen Phase gezeigt. Der Fit mittels einer Gaußfunktion zeigt die gute Übereinstimmung mit der Gaußform der Laserspekttra (siehe Abb. 2.7) und deutet auf einen nahezu fouriertransformlimitierten Puls hin. Aus der vollen Halbwertsbreite für die zeitabhängige Intensität des elektrischen Feldes ergibt sich die Laserpulsdauer von $\tau_{\text{Laser}} = 35 \pm 1$ fs. Die rote Linie in Abb. 2.8 verdeutlicht durch die geringe Krümmung in der relativen Phase mit der Zeit, dass das zeitliche Auseinanderlaufen der spektralen Komponenten innerhalb des Laserpulses vernachlässigbar ist. Lediglich für Beginn und Ende des Pulses für Bereiche mit $<5\%$ Intensität ist die relative Phase größer als 10° , was sich in kleinen Abweichungen von der Gaussfunktion bemerkbar macht.

Räumliches Strahlprofil und Fluenz

Abb. 2.9 zeigt typische räumliche Verteilungen von verwendeten Laserpulsen. Durch die Annahme eines elliptischen Strahlprofils, begründet aufgrund der Messung, kann die Fluenz der Laserpulse berechnet werden zu

$$F = \frac{P \cos \beta}{r \pi ab/4} \quad (2.17)$$

wobei r die Repetitionsrate des Lasers, P die zeitlich gemittelte Laserleistung und a und b jeweils der horizontale und vertikale Strahldurchmesser sind. Die Strahldurchmesser a und b werden wiederum über die volle Halbwertsbreite der Gaußfits, die in guter Übereinstimmung mit den Datenpunkten sind, bestimmt. Durch den polaren Manipulatorwinkel β wird zusätzlich die elliptische Projektion des Laserprofils auf die Probenfläche berücksichtigt. Er beträgt in Normalemission $\beta = 45^\circ$. Typische Fluenzen der 6.0 eV und zweiten Harmonischen von NOPA und OPA Strahlen sind $<2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, typische Fluenzen des NOPA und OPA Ausgangslasers und der RegA Fundamentalens sind im Bereich von $70 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

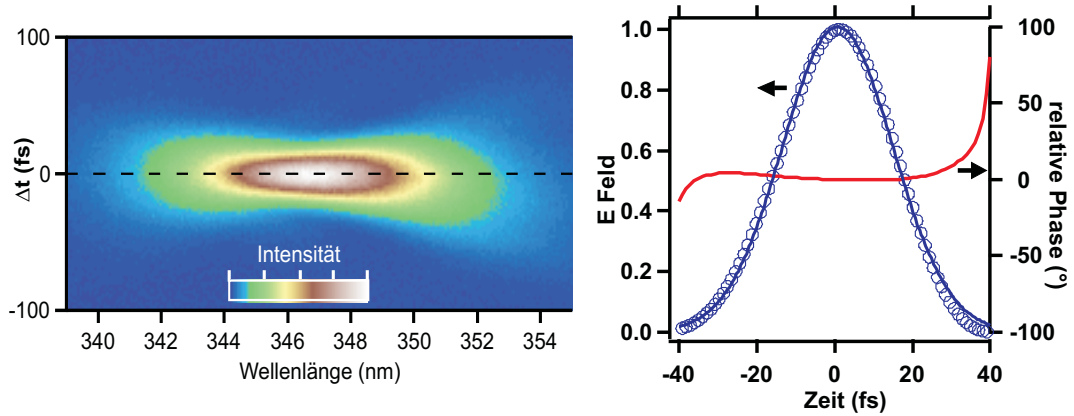


Abbildung 2.8: Links: Die Falschfarbendarstellung zeigt eine typische FROG Intensitätsmessung der Laserpulse, erzeugt mit dem NOPA, in Abhängigkeit der zeitlichen Verschiebung der spektralen Komponenten zueinander Δt und der Wellenlänge. Die Intensität ist auf einer linearen Skala in willkürlichen Einheiten angegeben. Rechts: Aus der FROG Messung berechnete zeitabhängige Intensität des elektrischen Feldes (blaue Kreise) und dessen relative Phase (rote Linie). Die blaue Linie zeigt eine an das zeitabhängige elektrische Feld angepasste Gaußfunktion, aus der die volle Halbwertsbreite der Pulse zu $\tau_{\text{Laser}} = 35 \pm 1$ fs bestimmt werden kann.

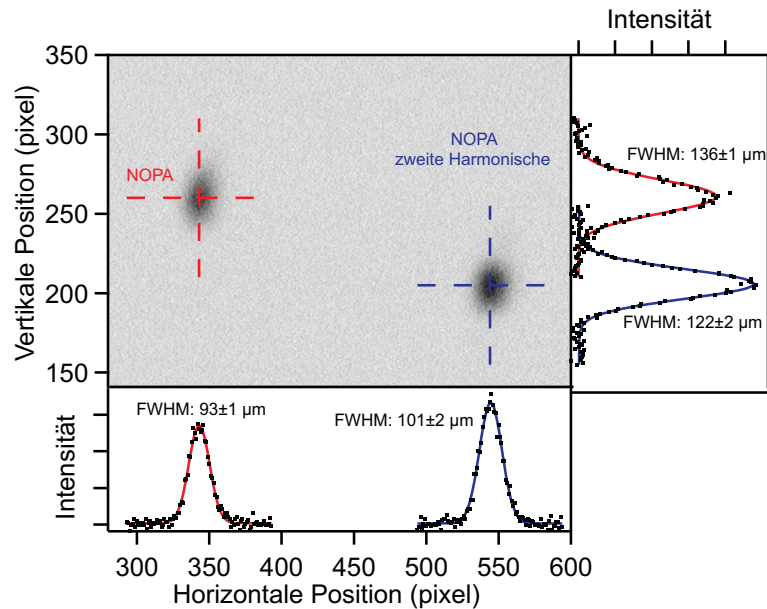


Abbildung 2.9: Typisches räumliches Strahlprofil gezeigt anhand der Profile des NOPA und der zweiten Harmonischen des NOPA Laserpulses. Horizontale und vertikale Halbwertsbreite sind jeweils bestimmt durch Gausskurven.

2.3.3 Die Ultrahochvakuum Kammer

Um Photoelektronenspektroskopie zu ermöglichen, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: (i) dass Elektronen von der zu untersuchenden Oberfläche ungestört den Detektor erreichen, d.h. die mittlere freie Weglänge sollte > 1 m sein und (ii) dass Restgasatome nicht die zu untersuchende Oberfläche während der Messung modifizieren.

Die Maxwellsche mittlere freie Weglänge λ von Gasteilchen ist abhängig vom Durchmesser d , dem Druck p und der Temperatur T :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (2.18)$$

mit der Boltzmann Konstante k_B . Dabei werden die Elektronen sehr konservativ mit der Größe von Gasteilchen mit dem Durchmesser von 1 \AA abgeschätzt. Für die Photoemission ergibt sich dadurch ein benötigter Druck von $p = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar, mit $\lambda > 1$ m bei Raumtemperatur. Der größere Qualitätsanspruch ergibt sich aus der benötigten Oberflächenreinheit. Bei einem Druck von 10^{-6} mbar dauert es nur wenige Sekunden, um 1 ML Adatome zu adsorbieren. Erst bei einem Druck von 10^{-10} mbar ist gewährleistet, dass 1 ML Adatome innerhalb von ≈ 10 h adsorbiert werden[Zan88].

Die Vakuumkammer, die diesen Druck ermöglicht ist schematisch in Abb. 2.10 gezeigt. Sie ist durch ein Schiebeventil in einen oberen Kammerteil für die Probenpräparation und in einen unteren Kammerteil für die Spektroskopie geteilt. Durch diese Einteilung wird einerseits der Aufwand, um Verdampfermetalle zu tauschen und Reparaturen durchzuführen, verringert, andererseits kann dadurch in der Spektroskopie mit wesentlich weniger Verunreinigungen im Restgas gearbeitet werden. Um den Probentransfer in die Kammer zu UHV Bedingungen zu vereinfachen, gibt es ein Schleusensystem mit einer Aufbewahrungs- und Ausheizmöglichkeit⁵ für Proben.

Durch eine Drehschieberpumpe für das Vorvakuum und zwei Turbopumpen für das Hochvakuum wird der Präparationsteil der Kammer auf einem Druck von $< 5 \cdot 10^{-11}$ mbar gehalten. Bei diesem Druck ist es möglich Proben von exzellenter Qualität zu präparieren. Dafür wird in dieser Arbeit ein Verdampfer, eine Quartzwaage (Inficon), ein Pyrometer (LumaSense Technologies), eine Lochblendendosiereinrichtung und ein LEED verwendet (Details siehe Kap. 2.3.4).

Um die Probe an den verschiedenen Stationen zur Präparation und Spektroskopie zu positionieren wird ein 4-Achsen-Manipulator (x, y, z, φ) verwendet, der mit einem

⁵Das Ausheizen von Komponenten, die neu in das UHV eingeschleust werden, ist für mehrere Stunden bei $\approx 100 - 110^\circ \text{ C}$ notwendig, um adsorbiertes Wasser von den Oberflächen zu entfernen. Das Wasser würde ansonsten über Monate desorbieren und das Vakuum verunreinigen.

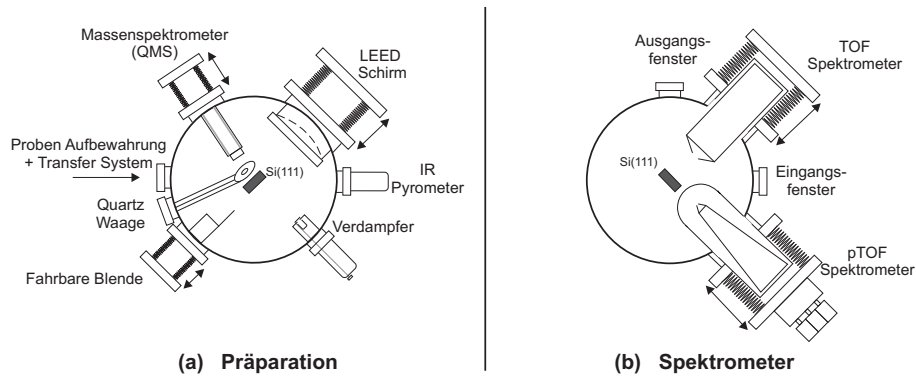


Abbildung 2.10: UHV Kammer mit verwendeten Geräten zur Probenpräparation im oberen Kammerteil (a) und zur Spektroskopie (b). Eine Lochblendendosiereinrichtung, um Edelgase auf die Probenoberfläche einzubringen ist weggelassen und befindet sich unter dem Pyrometer in (a). Aus [Kir08a] und modifiziert.

400 mm langen He Durchflusskryostaten (CryoVac) ausgerüstet ist. Die Genauigkeit für die lateralen Positionen (x,y,z) wird durch Schrittmotoren mit einer Genauigkeit von $\pm 10 \mu\text{m}$ erreicht. Die Genauigkeit für den Drehwinkel φ (mit der Rotationsachse senkrecht zur Spektrometerachse und zum Strahlverlauf) ist manuell mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ$ einstellbar.

Der Spektrometerteil der Kammer wird durch eine Ti Sublimationspumpe (Riber) und eine Ionengetter Pumpe (Riber) bei geschlossenem Schiebeventil zu einem Druck von $p < 3 \cdot 10^{-11}$ mbar gepumpt. Mit geöffnetem Schiebeventil ergibt sich während der Spektroskopie ein Druck von $4 \cdot 10^{-11}$ mbar, die durch das konventionelle Flugzeitspektrometer und das ortsauflösende Flugzeitspektrometer durchgeführt wird. Details zu den verwendeten Präparationskomponenten und dem Probenhalter werden im Kapitel 2.3.4 beschrieben.

Abb. 2.11 zeigt die Einkopplung der Laserpulse in die Kammer durch ein CaF_2 Fenster. Um den zeitlichen Überlapp zu garantieren werden die beiden Wegstrecken der Pulse auf die selbe Länge abgemessen. Mit Hilfe einer Verzögerungsstrecke, angesteuert durch einen Schrittmotor mit einer Genauigkeit von < 0.5 fs, kann im Experiment die relative Wegstrecke zwischen den Pulsen verändert werden. Der räumliche Überlapp wird durch eine Lochblende von $100 \mu\text{m}$ Durchmesser außerhalb der Kammer hergestellt. Die Lochblende befindet sich dabei auf der selben Entfernung von einem Klappspiegel wie die Probe in der Kammer. Zur Fokussierung der Pulse auf die Probe werden zwei Linsen mit einem Fokus von 500 mm verwendet. Um die fokussierten Strahlprofile auf die gewünschte Größe zu bringen, wird durch eine CCD-Kamera das Strahlprofil beider Pulse gemessen (siehe Abb. 2.9).

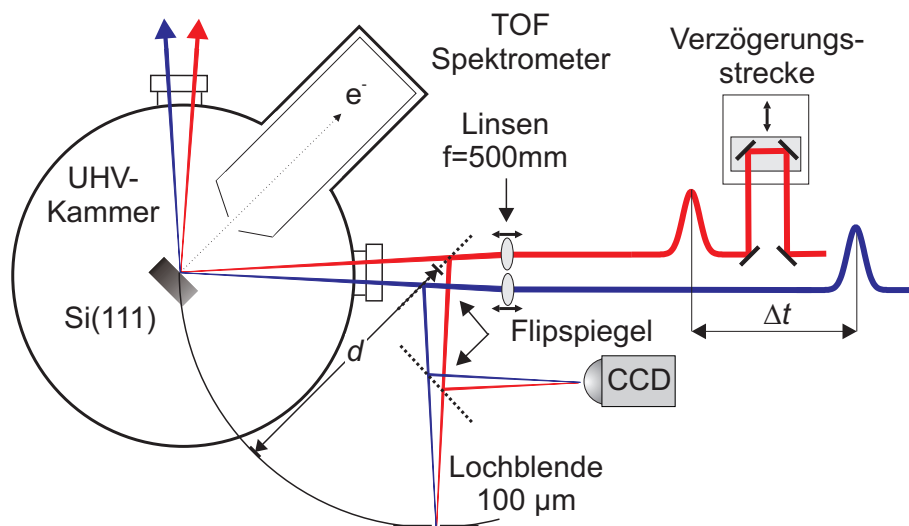


Abbildung 2.11: Schema zur Einkopplung der Laserpulse in die UHV Kammer zur Photoelektronenspektroskopie. Siehe Text für Details. Aus [Kir08a] und modifiziert.

Weitere Details zum verwendeten Experiment und den Spektrometern wurden häufig in verschiedenen vorhergehenden Arbeiten beschrieben [Lis06, Kir08a, Ret12b, Mey12, Kir08c] und werden deshalb hier nicht wiederholt.

2.3.4 Probenpräparation im Ultrahochvakuum

Für das epitaktische Wachstum von dünnen Pb Schichten auf einem Si(111) Substrat werden 3 Schritte im Ultrahochvakuum (UHV, $p < 1 \times 10^{-10}$ mbar) durchgeführt: (i) die Si(111)-7x7 Rekonstruktion wird präpariert [Bin82, Bin83], (ii) alle freien Bindungen werden mittels Pb Atomen durch eine $1/3$ Monolagen (ML) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ – $Pb(\beta)$ Rekonstruktion (fortan $\sqrt{3}$ genannt) gesättigt [Cha03], um (iii) abschließend bei $T \approx 100$ K Pb aufzubringen und somit epitaktisch Pb(111) Filme zu wachsen. Diese Präparationsmethode hat sich im Laufe der letzten Jahre bewährt, um dünne Pb/Si(111) Schichten von hoher Qualität für die Photoemission zu präparieren (z.B. [Bov12, Dil06, Dil07, Kir07, Kir08b, Kir08a, Kir10, Slo11b, Upt04, Upt05]).

Die Silizium Präparation

Das Si Substrat wird aus einem kommerziellen Bor dotierten, einseitig polierten Si(111) Wafer von $525 \mu\text{m}$ Dicke und 10 cm Durchmesser geschnitten. Die Orientierung wird so gewählt, dass nach dem Schneiden ein $4 \times 26 \text{ mm}^2$ Stück in den Probenhalter eingespannt werden kann (siehe Abb. 2.12). Mittels eines Netzgerätes wird über die voneinander isolierten Seiten des Probenhalters eine Spannung entlang der Probe angelegt.

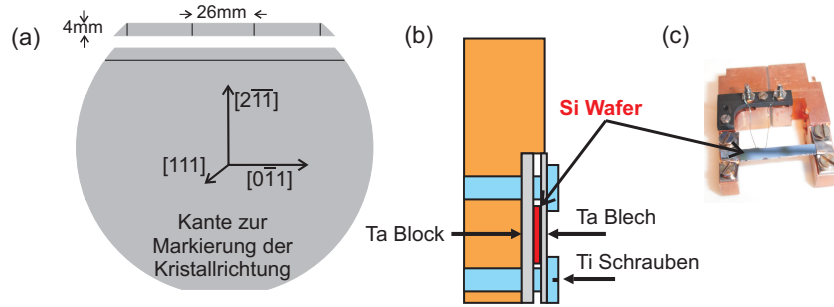


Abbildung 2.12: (a) Das Si Substrat ist aus kommerziellen 10 cm Wafern zu $4 \times 26 \text{ mm}^2$ Proben geschnitten. Die Kante im Wafer markiert die Kristallrichtung. (b) Probenhalter in der Seitenansicht. Ta und Ti werden verwendet, um die Spektroskopie nicht durch Magnetfelder zu stören und die große Hitze bei der Si 7x7 Präparation zu ermöglichen. (c) Foto vom Probenhalter mit Si Substrat. Aus [Kir08a] und modifiziert.

Zu Beginn wird eine Spannung von 150 V zum Erhitzen der Probe verwendet, um genügend Elektronen über die Bandlücke in das Leitungsband anzuregen. Dadurch verringert sich der Widerstand, sodass ab einer kritischen Ladungsträgerdichte im Leitungsband die Probe leitend wird. Nun kann die Probe schrittweise weiter erhitzt werden, sodass unerwünschte Adsorbate abdampfen können. Die Temperatur wird dabei durch ein Pyrometer kontrolliert [Tim93]. Bei einer Temperatur von 1200 K desorbiert die SiO_2 Schicht, die sich an der Oberfläche des Wafers in Luft gebildet hat. Durch weiteres Erhitzen auf 1400 K für weniger als 10 s werden die obersten Si Atomlagen und SiC Kontaminationen sublimiert. Nach etwa 4-5 Heizzyklen ist der Druckanstieg innerhalb der UHV Kammer kleiner als $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$. Das bedeutet, dass keine weiteren Fremdatome von der Si Oberfläche desorbieren und somit eine saubere Si Oberfläche vorliegt.

Von 1400 K wird die Probe schnell mit mehr als 5 K/s auf 1200 K und von da an langsam mit weniger als 1 K/s weiter auf 970 K abgekühlt. Durch diesen letzten Schritt wird die 7×7 Rekonstruktion durch temperaturbedingte Reorganisation der Atome an der Oberfläche erstellt [Bin83]. Da durch den gesamten Prozess die Oberflächenqualität mit jedem Zyklus abnimmt, wird nach 10-15 Zyklen eine neue Probe verwendet. Nach der Präparation wird die Oberfläche durch Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) kontrolliert (siehe Abb. 2.13). Gezeigt sind LEED Bilder der drei unterschiedlichen Präparationsschritte. Im LEED Bild der Si(111) 7×7 Rekonstruktion ist die reziproke 1×1 Zone durch eine gestrichelte Linie markiert. Die sechs Maxima zwischen den Eckpunkten der Brillouin Zone sind gut sichtbar und repräsentieren die siebenzäh-

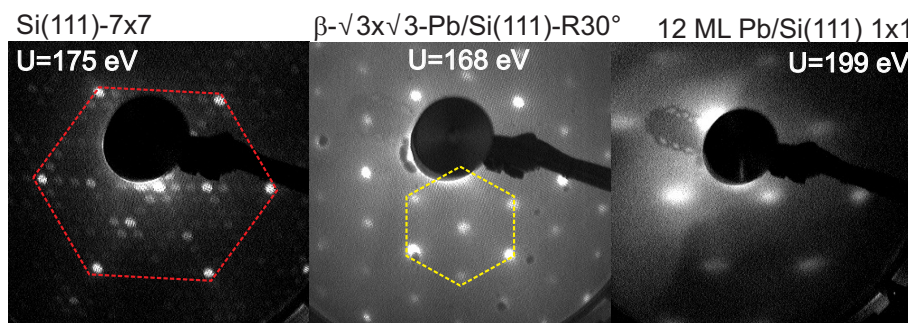


Abbildung 2.13: LEED Bild der drei Präparationsphasen von Pb/Si(111). Jeweils die Brillouin Zone im reziproken Raum für die Si(111) 7×7 Rekonstruktion und für die um 30° gedrehte $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Pb Rekonstruktion sind durch gestrichelte Linien angedeutet.

lige Rekonstruktion. Die Schärfe der Maxima und der geringe inelastische Untergrund sind ein Zeichen von hoher, langreichweitiger Ordnung. Die anderen LEED Bilder aus Abb. 2.13 werden weiter unten bei den jeweiligen Präparationsschritten diskutiert. Weil die Oberfläche der 7×7 Rekonstruktion sich über drei Atomlagen erstreckt und ungesättigte Bindungen aufweist, führt die Adsorption von Pb zu einer Vielzahl verschiedener Strukturen, die sich je nach Präparationstemperatur und Schichtdicke unterscheiden. Die beste Grundlage für epitaktisches Wachstum dünner Pb Schichten ist die $1/3$ ML ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ - Pb(\beta)$ Rekonstruktion[Gan91, Cha03, Kir08a].

Die Grenzschicht

Wie von Chan et al. gezeigt wird [Cha03], wird die Sättigung aller freien Si Bindungen erreicht, indem Pb Atome mit der ersten Si Lage gebunden sind. Die Richtung dieser Bindungen weicht von der Oberflächennormalen ab, wodurch der Überlapp der Elektronenorbitale mit dem Substrat senkrecht zur Oberfläche verringert ist (siehe Abb. 2.14). In Kap. 3 wird gezeigt, welchen Einfluss dies auf die elektronische Pb Bandstruktur hat.

Pb wird im Ultrahochvakuum auf die Si(111) 7×7 Oberfläche durch einen Verdampfer, der am Fritz-Haber Institut der Max-Planck Gesellschaft hergestellt wurde, aufgebracht. Dieser besteht aus einem Bor Nitrid Tiegel, welcher umwickelt von Heizwendeln und in eine Wasserkühlung eingefasst ist, um ein Ausgasen der Komponenten zu verhindern. Die Verdampfungstemperatur beträgt $530 - 590^\circ\text{C}$ und wird durch einen PID Regler kontrolliert. Die Verdampfungsrate wird durch eine Quarzwaage bestimmt und beträgt etwa 0.5 ML/min .

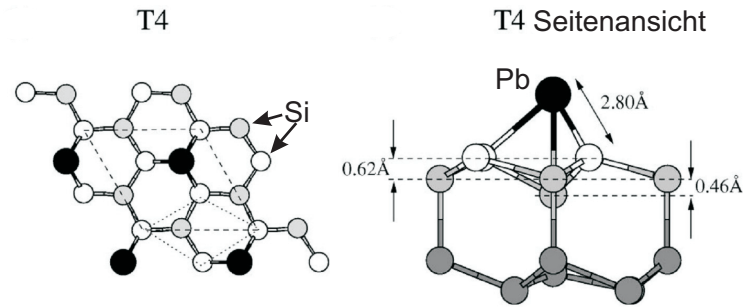


Abbildung 2.14: Schematisches Modell der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Pb Rekonstruktion. Die Pb Atome binden mit der Si Oberfläche durch Bindungen in Richtung abweichend von der Oberflächennormale. Aus [Cha03].

Zur Präparation der $\sqrt{3}$ Grenzsicht werden direkt auf die 7×7 Oberfläche des Si 2-3 ML Pb bei einer Probertemperatur von $T = 100$ K aufgedampft. Durch das Erhitzen dieser Ausgangsschicht auf ≈ 600 K werden überschüssige Pb Atome desorbiert und es steht ausreichend Bewegungsenergie für die Rekonstruktion der Grenzsicht zur Verfügung. Abb. 2.13 zeigt die neu geformte Einheitszelle der Pb terminierten Si Oberfläche im reziproken Raum anhand eines LEED Bildes mit der charakteristischen 30° Drehung. Die scharfen Punkte und der geringe inelastische Untergrund zeigen wiederum die hohe Oberflächenqualität.

Präparation des Pb Keils

Nachdem eine Grenzsicht präpariert wurde, wird ein Bleikeil auf diesen aufgedampft. Abb. 2.15 zeigt schematisch die verwendete Methode. Während des Verdampfungsprozesses wird die Probe mit einer konstanten Rate hinter eine Blende zurückgezogen. Dies geschieht bei $T = 100$ K zur Unterdrückung von Diffusionsprozessen [Hup01]. Der Gradient der Pb Schicht ist dabei kleiner als 0.5 ML/mm, um einerseits eine ganzzahlige Schichtdicke zu gewährleisten⁶ und andererseits die elektronische Struktur verschiedener Schichtdicken derselben Präparation miteinander zu vergleichen [Kaw99]. Um sicherzustellen, dass die gewünschte Schichtdicke präpariert wurde, wird das Photoemissionsspektrum mit früheren Arbeiten verglichen [Kir10].

⁶Bei einem Laserprofil von $100 \mu\text{m}$ Durchmesser ergibt sich ein vernachlässigbarer Pb Schichtgradient von weniger als 0.05 ML/mm als untersuchter Bereich.

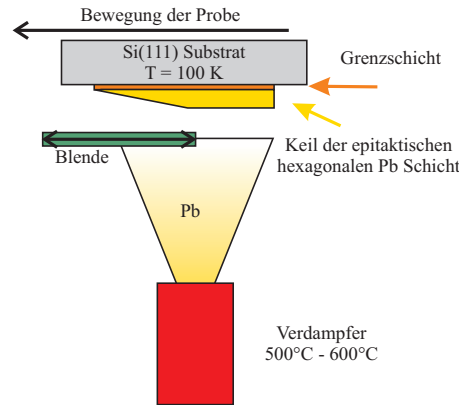


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Pb Keil Präparation mittels eines Verdampfers. Nach der Präparation der Grenzschicht wird Pb auf die Oberfläche aufgedampft, während die Probe mit konstanter Geschwindigkeit hinter eine Blende gezogen wird. Durch halten der Substrattemperatur auf $T = 100\text{ K}$ wird Inselwachstum unterdrückt [Hup01]. Aus [Kir08a] und modifiziert.

2.4 Die elektronische Bandstruktur von Pb/Si(111)

Nachdem die experimentelle Vorgehensweise zur Präparation von Pb/Si(111) erklärt wurde, wird im folgenden die Kristallstruktur von Pb und Si Volumeneinkristallen kurz vorgestellt, um die Zusammenhänge der Quantenpotential-Zustände (QPZ) mit der Bandstruktur des Si Volumenkristalls vorzubereiten.

Pb ist ein Element der Kohlenstoffgruppe mit einer Ordnungszahl von 82, das in flächenzentrierter kubischer (fcc) Struktur mit einer Gitterkonstante von $a_0 = 4.95\text{ Å}$ kristallisiert [Kit06]. Aufgrund der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{15}5d^{10}6s^26p^2$ bilden sich hybridisierte sp-Bänder aus, die teilweise mit Elektronen gefüllt sind und somit Pb als Metall auszeichnen. In Abb. 2.16 (a) ist die experimentell bestimmte Bandstruktur eines Pb Volumenkristalls in der Hochsymmetrierichtung $\Gamma \rightarrow \text{L}$ dargestellt. Durch eine Verkleinerung der räumlichen Ausdehnung entlang dieser Richtung in einer dünnen Schicht bis zu einigen Monolagen sind nur noch die Zustände für die Elektronen erlaubt, dessen elektronische Wellenzahl in Summe mit den Phasensprüngen an den Grenzflächen ein Vielfaches von 2π sind (siehe auch Gl. 2.5, schematisch dargestellt durch die Dreiecke in Abb. 2.16).

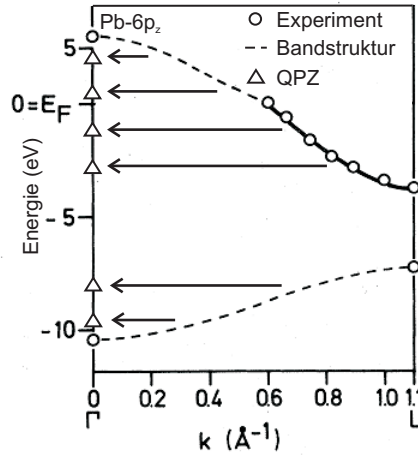


Abbildung 2.16: Aus [Hor84] und modifiziert. Winkelaufgelöste Photoemission durch Synchrotron-Strahlung an Pb(111) zur experimentellen Bestimmung der Bandstruktur (Kreise) und daraus abgeleitete Bandstruktur (gestrichelte Linien) und schematische Bindungsenergie der QPZ (Dreiecke) für zufällige Filmdicke.

Das für das Schichtwachstum verwendete Substrat Si ist ebenfalls ein Element der Kohlenstoffgruppe mit der Ordnungszahl 14, das in einer fcc Struktur mit zweiatomiger Basis mit einer Gitterkonstante von $a_0 = 5.43 \text{ \AA}$ kristallisiert (Diamantstruktur) [Kit06]. Da Si(111) verwendet wird, um auf der Oberfläche eine Pb Schicht epitaktisch zu adsorbieren, ergibt sich als nächster Nachbarn Abstand in der [111] Ebene durch $a_{nn}^{[111]} = a_0/\sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$. Pb(111) hat in der [111] Ebene einen nächste Nachbarn Abstand von $a_{nn}^{[111]} = a_0/\sqrt{2} = 3.5 \text{ \AA}$. Durch die unterschiedlichen $a_{nn}^{[111]}$ ergeben sich unterschiedliche Größen der Brillouin Zonen parallel zur Oberfläche. Es ist noch nicht abschließend geklärt, wie die Grenzschicht mit der Fehlanpassung umgeht, es gibt jedoch Hinweise auf eine Vergrößerung in der Pb Gitterkonstante parallel zur Oberfläche, die mit der Schichtdicke abnimmt [Slo11b].

Durch Rastertunnelspektroskopie und Photoemissionsspektroskopie können die QPZ eines solchen Pb/Si(111) Hybridsystems nachgewiesen werden [Upt04, Zha05, Yan09]. Abb. 2.17 zeigt für Pb/Si(111) die Abhängigkeit der Bindungsenergie der QPZ von der Pb Schichtdicke, gemessen durch direkte und zwei Photon Photoemission [Kir10]. Die Maxima der Photoemissionsintensität (Farbskala), durch Quadrate (Kreise) gekennzeichnet, markieren die besetzten (unbesetzten) QPZ in Abhängigkeit von $E - E_F$ und der Anzahl ML. Es erhöht sich die Anzahl der QPZ pro Energiefenster bzw. die Energiedifferenz zwischen aufeinander folgenden Zuständen verringert sich mit der Schichtdicke. Zusätzlich zeigt sich, dass mit steigender Schichtdicke etwa ein QPZ für jede zweite Monolage das Fermi Niveau überschreitet. Diese Eigenschaft kann direkt zu-

rückgeführt werden auf den Zusammenhang zwischen dem Fermi Wellenvektor k_F und dem Interlagenabstand d zu $\Delta\Theta = \pi/(k_F d) = 2.24$ ML [Kir08a]. Also überschreitet alle 2.24 ML ein QPZ das Fermi Niveau.

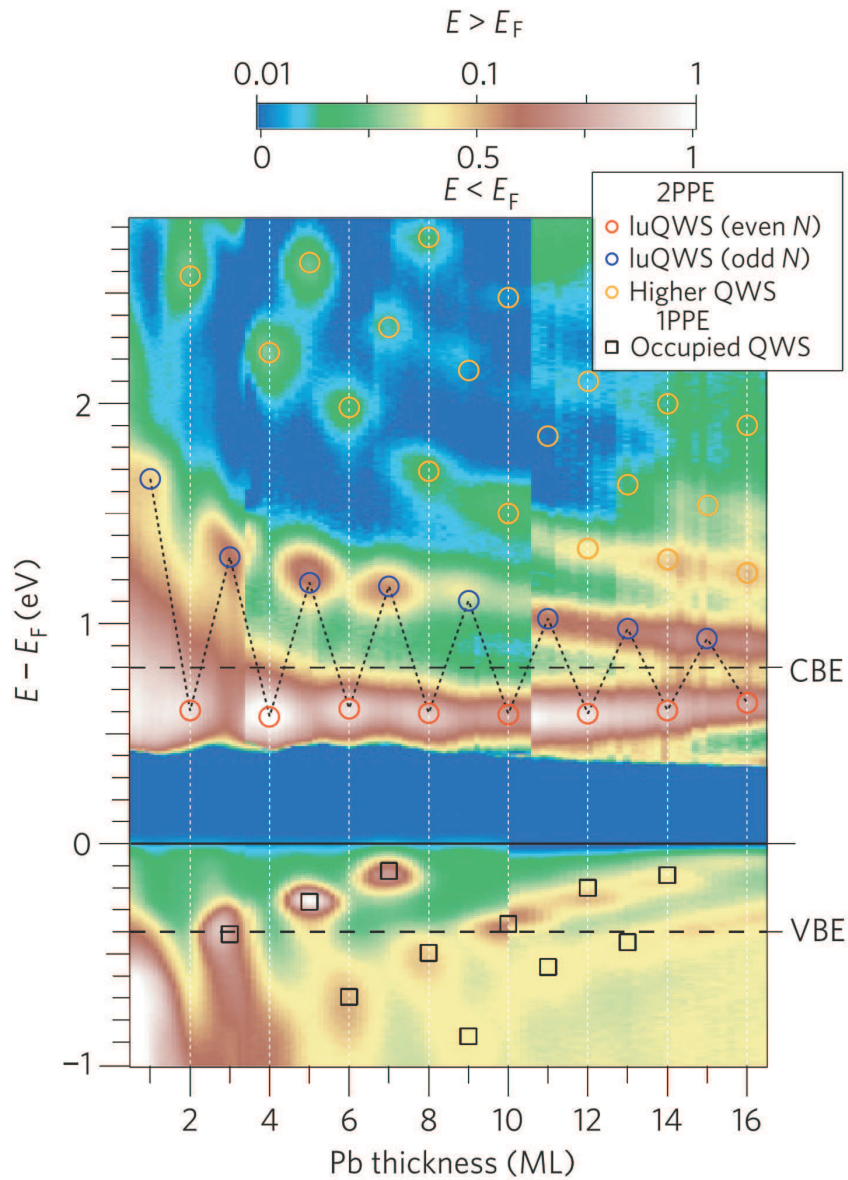


Abbildung 2.17: Photoemissionsintensität (Falschfarben) aufgetragen gegen die Energie und die Schichtdicke für besetzte und unbesetzte Zustände in Pb/Si(111). Besetzte Zustände wurden mit linearer Photoemission und unbesetzte Zustände mit 2 Photon Photoemission gemessen. Die gestrichelten Linien markieren die indirekte Bandlücke von Si: CBE=Leitungs Bandkante, VBE=Valenzbandkante. Aus [Kir10].

2.4.1 Die elektronische Bandstruktur von Pb/Si(111)

Ein schematisches Beispiel für die Bandstruktur der QPZ parallel zur Oberfläche ist für 8 ML in Abb. 2.18 gezeigt. Die Bänder in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes sind abgeleitet aus Pb $6p_z$ Orbitalen (z steht hierbei senkrecht zur Oberfläche). Mit steigendem $k_{||}$ ändert sich ihre Symmetrie immer weiter zu Bändern, abgeleitet aus Pb $6p_{x,y}$ Orbitalen [Dil06]. Im Kontext der Tight-Binding Theorie verteilen sich aufgrund des Pauli Prinzips mit der räumlichen Annäherung der Atome die Elektronenbänder in der Energie mehr. Dadurch ist die Bandbreite ein Maß für den Überlapp von Orbitalen und aus der Bandstruktur kann ein Verständnis über die räumliche Orbitalstruktur gewonnen werden. Die in Abb. 2.18 gezeigten Bänder zeigen qualitativ somit einen geringeren Überlapp der Pb $6p_z$ Orbitale parallel zur Oberfläche im Vergleich zu den Pb $6p_{x,y}$ Orbitalen.

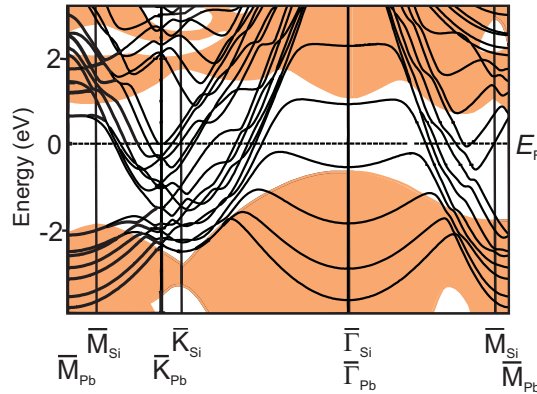


Abbildung 2.18: Mittels Dichtefunktionaltheorie berechnete Bandstruktur für freistehende 8 Monolagen (ML) Pb (schwarze Linien) [Miy08]. Si(111) Oberflächen Bandstruktur Rechnungen auf Basis des Tight-Binding Verfahrens (pfirsichfarben) [Iva80]. Brillouin Zone von Si und Pb sind eingezeichnet. Da Si(111) und Pb(111) unterschiedliche Gitterkonstanten innerhalb der Oberfläche haben, sind auch die Brillouin Zonen unterschiedlich groß.

Falls zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen den Pb Elektronen und den Si Elektronen existiert, wird die Bandstruktur dadurch auch beeinflusst. Da das Schema für die Pb Bänder in Abb. 2.18 einer Simulation für freistehende Pb Filme entnommen ist, ist hier keine Beeinflussung durch Substratelektronen zu erkennen. Wie Siliziumorbitale sich auf die QPZ in Pb auswirken wird in Kap. 3 diskutiert.

Die indirekte Bandlücke von Si ($E_G = 1.1$ eV) bildet einen energetischen Bereich,

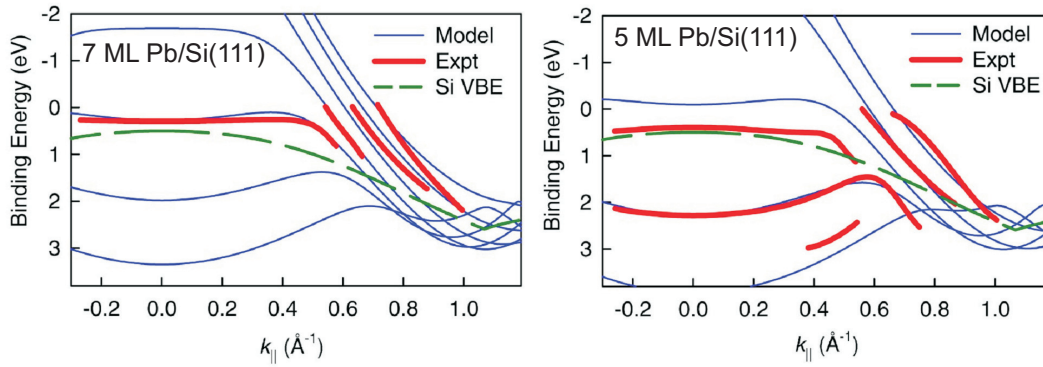


Abbildung 2.19: Bandstruktur von 7 und 5 ML Pb/Si(111) in Richtung $\Gamma \rightarrow M$ gemessen durch Photoemissionsspektroskopie (rote Linien) und berechnet mit Dichtefunktional Theorie (blaue Linien). Valenzbandkante von Silizium ist markiert durch eine grüne gestrichelte Linie. Aus [Upt05].

innerhalb derer die Elektronen hauptsächlich auf die Pb Schicht begrenzt sind und QPZ bilden. QPZ, die nicht-entartet mit der Bandlücke sind, werden Quantenpotential Resonanzen (QPR) genannt, da die elektronische Wellenfunktion mit Si Zuständen mischt. In Abb. 2.17 ist für besetzte Zustände zu erkennen, dass die Linienbreite der QPZ innerhalb der Bandlücke schärfer ist, als außerhalb der Bandlücke für QPR.

2.4.2 Wechselwirkung zwischen Bändern

Die Bandstruktur der QPZ von Pb/Si(111) parallel zur Oberfläche wurde in den letzten Jahren gut untersucht und zeigt eine sehr geringe Dispersion in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes [Upt05, Dil06, Mat10, Man02]. Diese Besonderheit ist einzigartig im Vergleich zu Simulationen von freistehenden Pb Filmen und zu Ag, Mg und In Schichten auf Si(111) [Dil06, Aba01, Aba02]. Die Ursache hierfür ist eine kontrovers diskutierte Fragestellung, die auch in dieser Arbeit in Kapitel 3 untersucht wird. Im Folgenden wird der derzeitige Stand der Forschung hierzu kurz zusammengefasst.

Abb. 2.19 zeigt die Bandstruktur von 7 und 5 ML Pb/Si(111) im Vergleich zwischen Experiment und Theorie unter Berücksichtigung der Si Valenzbandkante [Upt05]. Für 5 ML kann die negative Dispersion am Zonenzentrum durch eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Pb und den Si Bändern erklärt werden. Für 7 ML erfährt die Phasenverschiebung in Gl. 2.5 in der Nähe der Si Bandkante starke Änderungen, die für die Modifikation der Dispersion verantwortlich sein können.

Die Frage nach dem Ursprung der flachen Dispersion wurde auch von Dil et al. untersucht [Dil06]. Nachdem 1998 durch Tunnelspektroskopie gezeigt wurde, dass die

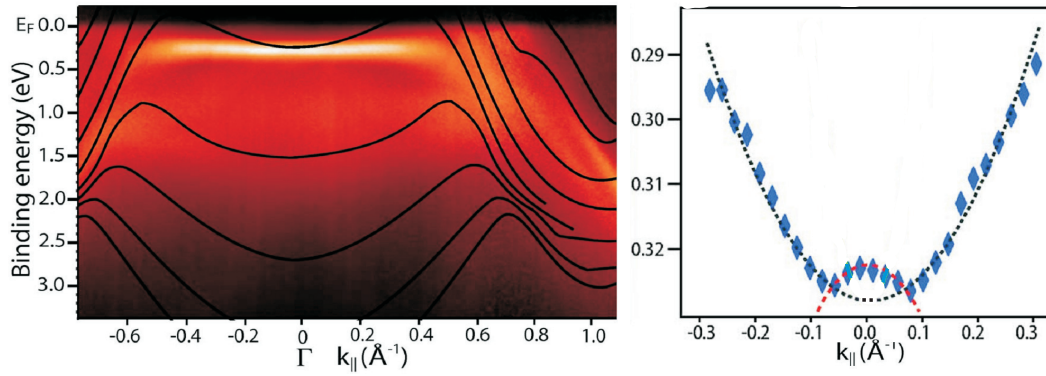


Abbildung 2.20: Bandstruktur von 10 ML Pb/Si(111) in Richtung $\Gamma \rightarrow M$ gemessen durch Photoemissionsspektroskopie (linke Seite) und Datenpunkte der Position des QPZ mit parabolischen Fits, um die effektive Masse des QPZ zu extrahieren (schwarz gestrichelt) und die Silizium Signatur sichtbar zu machen (rot gestrichelt). Aus [Dil06].

elektronischen Zustände in Pb/Si(111) lokalisiert sind [Alt98], argumentieren sie, dass die geringe Dispersion ein Zeichen von lokalisierten Elektronen ist [Dil06]. Lokalisierte Elektronen bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die p_z Orbitale der Atome einen sehr geringen Überlapp parallel zur Oberfläche besitzen, wodurch die Bewegung der Elektronen parallel zur Oberfläche eingeschränkt ist. Zum Vergleich zu Abb. 2.19 zeigen sie den Einfluss der Silizium Valenzbandkante anhand der Photoemissionsintensität in Abb. 2.20 bei 10 ML Pb/Si(111). Die Dispersion des höchsten besetzten QPZ geht hier zwischen $k_{\parallel} < \approx \pm 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ in die Dispersion der Silizium Valenzbandkante über. Da der untersuchte Überlapp der Si und Pb Bänder im Impulsraum sehr klein ist und Zweifel an der Rolle der Valenzbandkante im Si bleiben, wurde von der selben Arbeitsgruppe von Slomski et al. der Überlapp des QPZ für 12 ML Pb/Si(111) mit den Si Bändern untersucht. Es zeigt sich, dass der QPZ in eine QPR mit vergrößerter Linienbreite übergeht, dessen Dispersion aber unverändert bleibt [Slo11b] (siehe Abb. 2.21). Weiters argumentieren Slomski et al., dass die Pb Atome durch die größere Gitterkonstante des Si Substrats parallel zur Oberfläche gezwungen werden, sich durch eine Vergrößerung der eigenen Gitterkonstante anzupassen. Dadurch verringert sich folglich der Überlapp der Pb Orbitale parallel zur Oberfläche (p_z Orbitale) wodurch sich wiederum die Banddispersion verringert (siehe Abb. 2.22).

Die orbitale Struktur an der Grenzfläche ist daher eng verzahnt mit der Anordnung der Pb Atome, die wiederum vom Substrat vorgegeben ist. In dieser Arbeit wird zu dieser Diskussion durch die Erforschung der unbesetzten Bandstruktur von Pb/Si(111) bei-

getragen und der Einfluss des Substrats auf die Quantenumgebung im Pb untersucht (Kap. 3).

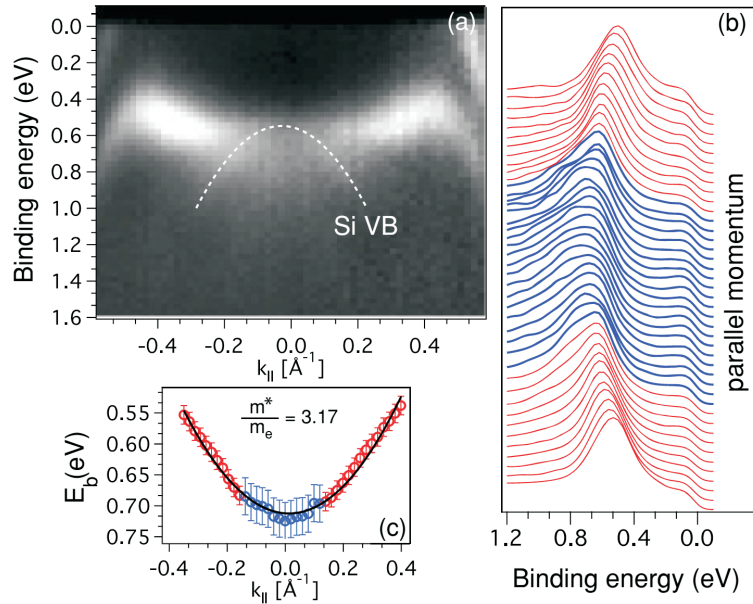


Abbildung 2.21: (a) Bandstruktur von 12 ML Pb aufgedampft auf Bi/Si(111) in Richtung $\Gamma \rightarrow M$ gemessen durch Photoemissionsspektroskopie. (b) Normierte Energie Verteilungskurven für Impulse $k_{||} = 0 \pm 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. Blaue Spektren repräsentieren QPR; rote Spektren vollständig begrenzte QPZ. (c) Parabelförmiger Fit einschließlich der QPR. Aus [Slo11b].

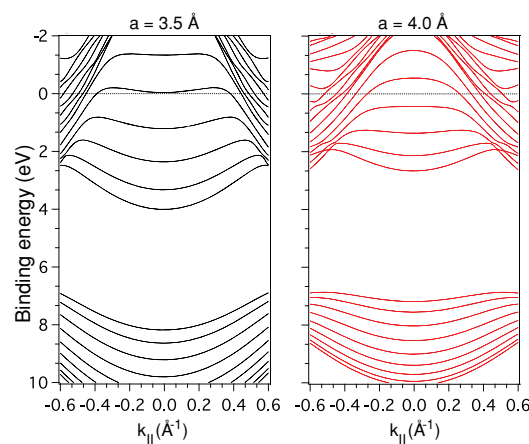


Abbildung 2.22: Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zum Vergleich der Dispersion von QPZ für unterschiedliche Gitterkonstanten $a = 3.5 \text{ \AA}$ (linke Seite) und $a = 4.0 \text{ \AA}$ (rechte Seite) parallel zur 8 ML Pb(111) Oberfläche. Aus [Slo11b].

2.5 Dynamik von Elektronen in Pb/Si(111)

In den vorherigen Kapiteln wurde auf Fragestellungen bezüglich der elektronischen Bandstruktur von Pb/Si(111) eingegangen. Dieses Kapitel soll die Grundlagen für das Verständnis der Dynamik der Elektronen in einem Festkörper legen, um die entsprechenden Untersuchungen in den Kapiteln 3.2 und 4 vorzubereiten.

Aufgrund der Quantisierung der Zustände kann in Pb/Si(111) die Elektronendynamik durch die Streuung zwischen diskreten Zuständen beschrieben werden, bei der die Elektronen ihre Energie und ihren Impuls verändern. Dafür wird in dieser Arbeit ein Ratengleichungsmodell verwendet, das die Veränderung der Population eines Zustandes mit Hilfe einer Relaxationsrate $\Gamma(E, \vec{k})$ für eine bestimmte Energie E und einen Impuls \vec{k} beschreibt. Ein einfaches Beispiel zur Berechnung der zeitabhängigen Population zweier Zustände mit der zeitabhängigen Population $n_1(t)$ und $n_2(t)$ ist durch folgende Differentialgleichungen gegeben

$$\begin{aligned}\dot{n}_1(t) &= \Gamma_{12}n_2(t) \\ \dot{n}_2(t) &= -\Gamma_{12}n_2(t)\end{aligned}\tag{2.19}$$

mit der exponentiellen Lösung der Populationsdynamik

$$\begin{aligned}n_1(t) &= -N_2e^{-\Gamma_{12}t} + N_2 \\ n_2(t) &= N_2e^{-\Gamma_{12}t}\end{aligned}\tag{2.20}$$

mit Population N_1 auf Zustand 1 und der Population N_2 auf Zustand 2 bei $t = 0$. Das bedeutet die Elektronen auf Zustand 2 wechseln mit der Rate Γ_{12} exponentiell zu Zustand 1.

Hauptverantwortlich für den Zustandswechsel von Elektronen ist die Streuung mit anderen Elektronen (e), an Gitterschwingungen/Phononen (ph) und an Defekten (df). Die Beiträge zur gesamten Streurrate Γ können dabei wie folgt linear zusammengesetzt werden (Matthiessensche Regel) [Chu06]:

$$\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph} + \Gamma_{e-df}.\tag{2.21}$$

Im folgenden werden die e-e und e-ph Streukanäle erklärt.

2.5.1 Elektron-Elektron Wechselwirkung

Die Elektron-Elektron Streuung ist der größte Beitrag unter dem sogenannte heiße Elektronen mit $E - E_F \gg k_B T$ ihre Energie abgeben. Dabei wird durch Streuung

eines heißen Elektrons mit einem Elektron in der Nähe des Fermi Niveaus ein Elektron-Loch Paar erzeugt [Ech04]. Die Theorie der Fermi-Flüssigkeit sagt eine quadratische Abhängigkeit von Γ_{e-e} mit der Überschussenergie über E_F voraus: $\Gamma_{e-e} \propto (E - E_F)^2$. Dies kann folgendermaßen erklärt werden. Abb. 2.23 (a) zeigt den Ausgangszustand: ein Elektron mit der Energie ε_1 außerhalb der voll besetzten Fermi Kugel ($T = 0$). Das Elektron wechselwirkt nun mit einem anderen Elektron innerhalb der Fermi Kugel. Im Endzustand (Abb. 2.23 (b)), hat das Ursprungselektron nun Energie verloren und besitzt die Energie ε_4 . Das Elektron an dem gestreut wurde hat Energie gewonnen und besitzt nun ε_3 . Aufgrund des Pauli Prinzips gilt, dass die beiden Elektronen nur in unbesetzte Zustände gestreut werden dürfen, die beide wiederum außerhalb der Fermi Kugel liegen. Daher kann das Ursprungselektron ausschließlich innerhalb der Energieschale $E_F > \varepsilon_3 > \varepsilon_1$ streuen. Das Elektron, an dem gestreut wird, darf aufgrund der Energieerhaltung ausschließlich aus der Energieschale $E_F - (\varepsilon_1 - E_F) < \varepsilon_2 < E_F$ stammen. Daraus ergibt sich, dass die Streuung nur innerhalb einer Energieschale von $\pm(\varepsilon_1 - E_F)$ um E_F herum stattfinden kann. Das bedeutet, dass der Phasenraum für die Streuung mit dem Abstand des Ursprungselektrons von E_F abnimmt. Weil die Wahrscheinlichkeit für die e-e Streuung und damit die Streurrate durch die Anzahl der verfügbaren Zustände für das Ursprungselektron und dessen Streupartner berechnet wird, ist sie proportional zu $(\varepsilon_1 - E_F)^2$. Diese Überlegungen gelten nur für $\varepsilon_1 - E_F \gg E_F$, da dann die beiden Kugelschalen ein vergleichbares Energievolumen besitzen. Abb. 2.23 (c) zeigt die Relaxationszeit $\tau_{e-e} = \hbar/\Gamma_{e-e}$ für QPZ in Pb/Si(111) in Abhängigkeit von $E - E_F$. Die Streurrate der Elektronen in unbesetzten QPZ nach der Anregung entspricht unabhängig von der Schichtdicke für $E < 1 \text{ eV}$ der quadratischen Abhängigkeit mit der Energie [Kir10] (gestrichelte Linie). Die Abweichung für $E > 1 \text{ eV}$ lässt sich durch die erhöhte Verfügbarkeit von Endzuständen im Substrat außerhalb der Bandlücke erklären.

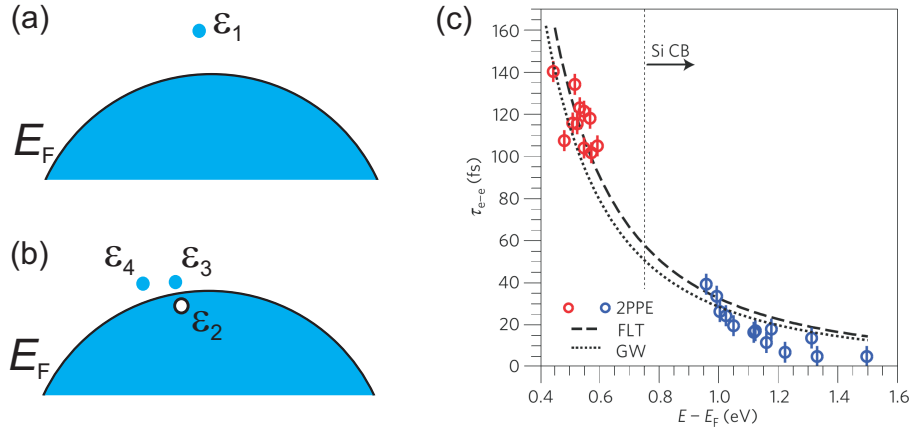


Abbildung 2.23: (a) Anfangszustand mit einem Elektron der Energie ε_1 außerhalb der Fermi Kugel. (b) Endzustand nach der e-e Streuung, bei dem ein Elektron mit ε_2 unterhalb von E_F nach ε_3 oberhalb von E_F gestreut wurde. Dadurch hat das Ursprungselektron nun die Energie ε_1 . (c) Abhängigkeit der inversen Streurrate $\tau = \hbar/\Gamma_{e-e}$ von $E - E_F$ für unbesetzte QPZ von Pb/Si(111). Die gestrichelte Linie zeigt die invers quadratische Abhängigkeit. Die senkrechte Linie (Si CB) markiert die indirekte Bandlücke des Silizium Substrats. Siehe Text für Details. Aus [Kir10].

2.5.2 Elektron-Phonon Wechselwirkung

Wenn Elektronen sich in einem Atomgitter bewegen, wird ihre Energie und ihr Impuls auch durch Stöße mit dem Gitter verändert. Die Wirkung auf die Atomrümpfe wiederum äußert sich in Gitterschwingungen, also Phononen. Mit Hilfe von Quasiteilchen ausgedrückt, werden durch die Elektronen somit Phononen erzeugt und vernichtet, wobei typische Phononenenergien in einem Bereich von etwa 10 meV liegen. Um Γ_{e-ph} zu berechnen, muss für die Phononenerzeugung die verfügbaren Elektronen- und Phononenzustände, für die Phononenvernichtung die verfügbaren Elektronenzustände und Phononen, sowie jeweils deren Kopplungsstärke betrachtet werden. Die Eliashberg Funktion $\alpha^2 F_{\vec{k}_i}(\epsilon)$ gewichtet die Phonondichte bei einer Energie ϵ und einem Impuls \vec{k}_i mit der Elektron-Phonon Kopplungsfunktion. Somit lautet Γ_{e-ph} in Abhängigkeit von der Energie E beim Impuls \vec{k}_i , wobei über alle Phononen bis zur höchsten Phononenfrequenz ω_m integriert wird [Hel02]⁷:

$$\Gamma_{e-ph}(E, \vec{k}_i) = 2\pi \int_0^{\hbar\omega_m} d\epsilon \alpha^2 F_{\vec{k}_i}(\epsilon) \left\{ \underbrace{1 - f(E - \epsilon) + n(\epsilon)}_{\text{Phononabsorption}} + \underbrace{f(E + \epsilon) + n(\epsilon)}_{\text{Phononemission}} \right\}. \quad (2.22)$$

⁷Die Eliashberg Funktion ist gleich für Phononenabsorption und -emission unter der Annahme quasielastischer Streuung, also dass die Energie der Phononen viel kleiner als die Energie der Elektronen ist. Dies ist für die Untersuchungen dieser Arbeit gegeben.

f und n sind jeweils die Fermi und Bose Verteilungsfunktionen. Alle möglichen e-ph Streuvorgänge bis zu einem maximalen Energieübertrag von $\pm\hbar\omega_m$ werden mit Hilfe dieser Gleichung beschrieben.

Da die Eliashberg Funktion meist nicht bekannt ist, muss sie angenähert werden. Eine oft verwendete Näherung ist die Debye Näherung [Zha05, Chu06, Hel02, Hof09]. Hier gilt im dreidimensionalen Fall:

$$\alpha^2 F(\epsilon) = \begin{cases} \lambda \frac{\epsilon^2}{\hbar^2 \omega_D^2}, & \text{wenn } \omega > \omega_D \\ 0, & \text{wenn } \omega < \omega_D. \end{cases} \quad (2.23)$$

Das bedeutet, die Elektron-Phonon Kopplungsfunktion wird zur Kopplungskonstante λ und das Phononenspektrum wird als quadratisch angenommen bis zur höchsten Phononenfrequenz (Debye Frequenz).

In Kapitel 4 wird mit Hilfe dieser Betrachtungen die e-ph Kopplungskonstante λ für Pb/Si(111) bei verschiedenen Schichtdicken bestimmt. Diese ist ein Maß für die Übergangstemperatur zur Supraleitung und hat damit große Relevanz für das Materialsystem Pb/Si(111) [Zha05]. Wie sich das Si Substrat auf die e-ph Kopplung in Pb auswirkt, wird in Kap. 4 untersucht.

2.5.3 Intra- und Interbandstreuung

Zur konzeptionellen Lösung des Problems bandstrukturabhängiger Streuraten, wird zwischen der Intra- und Interbandstreuung unterschieden. In der Interbandstreuung wechseln die Elektronen nach der Streuung von einem Band in ein anderes. Bei der Intrabandstreuung bleiben Elektronen im ursprünglichen Band (siehe Abb. 2.24 (a) und (b)). In allen Systemen bestimmt also zusätzlich der Wettbewerb zwischen diesen beiden Streumöglichkeiten die Bandstrukturabhängigkeit von elektronischen Relaxationsraten.

Mathias et al. zeigen für Pb/Cu(111) ein Beispiel für diesen Wettbewerb [Mat10]. So ist in Abb. 2.24 (c) die Relaxationsrate mit der Energie für zwei verschiedene Positionen im Impulsraum gezeigt (vgl. Abb. 2.24 (a), (b)). Aufgrund der jeweils unterschiedlichen Beiträge der Intrabandstreuung zur Relaxationsrate ergeben sich abweichende Abhängigkeiten von der Energie, die beide nicht der Theorie der Fermi Flüssigkeit in Kapitel 2.5.1 entsprechen. Das zeigt deutlich, dass die quadratische Abhängigkeit der Streuraten mit der Energie nur eine Näherung ist und die Bandstrukturabhängigkeit der Relaxationsrate nicht vernachlässigt werden kann.

Kirchmann und Bovensiepen zeigen diesen Zusammenhang insbesondere für die Interbandstreuung, indem sie die Repopulation eines energetisch niedrigen QPZ Bandes

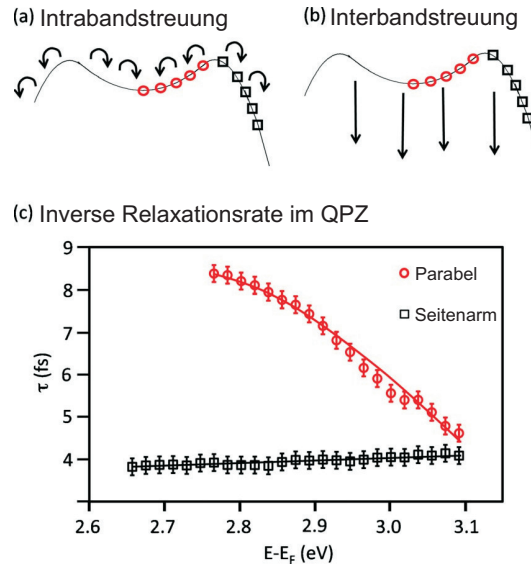


Abbildung 2.24: (a) und (b) Schematische Darstellung von Intraband und Interband Streuung. (c) Inverse Relaxationsrate τ in Abhängigkeit von der Bindungsenergie für die parabolische Dispersion (rote Kreise) und den abwärts dispergierenden Seitenarm (schwarze Quadrate). Die Linien dienen dazu, den Trend der Daten sichtbar zu machen. Aus [Mat10].

durch ein energetisch höheres und damit das Wiederauffüllen dessen Elektronenpopulation nachweisen [Kir08b]. Schematisch ist dies in Abb. 2.25 gezeigt. Die Population des unteren unbesetzten Zustands $n_1(t)$ zerfällt mit der Rate Γ_1 . Gleichzeitig wird der Zustand durch Elektronen, die von einem höheren Zustand $n_2(t)$ zerfallen mit der Rate Γ_{12} aufgefüllt. Löst man die entsprechenden Ratengleichungen

$$\begin{aligned}\dot{n}_1(t) &= -\Gamma_1 n_1(t) + \Gamma_{12} n_2(t) \\ \dot{n}_2(t) &= -(\Gamma_{12} + \Gamma_2) n_2(t),\end{aligned}\tag{2.24}$$

erhält man für die zeitabhängige Population der beiden Zustände jeweils

$$n_1(t) = \underbrace{N_1 e^{-\Gamma_1 t}}_{\text{Populationszerfall}} + \underbrace{N_2 \frac{\Gamma_{12}}{\Gamma_{12} + \Gamma_2 - \Gamma_1} (e^{-\Gamma_1 t} - e^{-(\Gamma_{12} + \Gamma_2)t})}_{\text{Repopulation}}.\tag{2.25}$$

$$n_2(t) = N_2 e^{-(\Gamma_{12} + \Gamma_2)t}.\tag{2.26}$$

Abb. 2.25 linke Seite zeigt das zeitabhängige Photoemissionssignal des untersten unbesetzten Zustandes (rote Kreise). Die Beschreibung dieser Daten mittels eines einfachen exponentiellen Zerfalls zeigt ein zu frühes Abnehmen der Population und repräsentiert die Daten nicht korrekt. Bessere Ergebnisse liefert die Anwendung eines 4-Niveau Systems: Gl. 2.25 beschreibt das Experiment sehr gut und erklärt, dass die Rate Γ_{12} zur

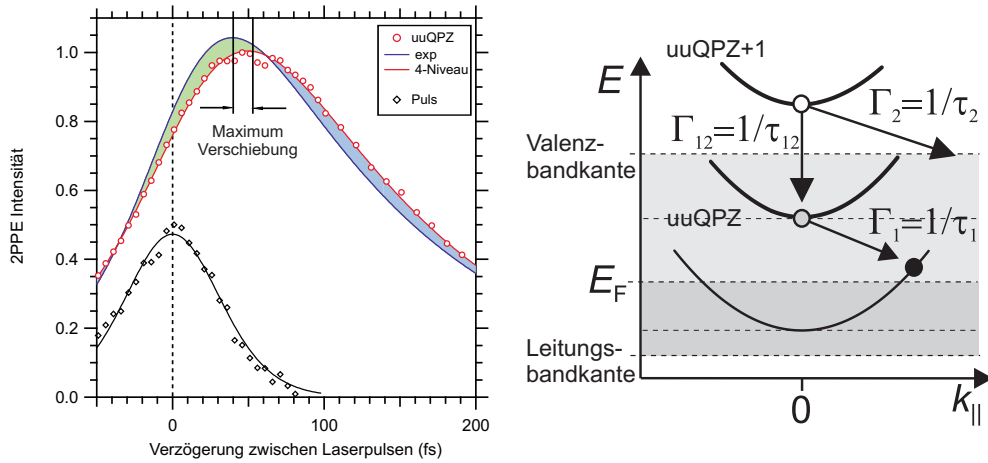


Abbildung 2.25: Linke Seite: Modellierung der Populationsdynamik des untersten unbesetzten QPZ (rote Kreise) durch Gl. 2.11 mit jeweils einem einzelnen exponentiellen Zerfall ((Gl. 2.20 $n_2(t)$), blaue Linie) und einem 4-Niveau Ratengleichungs Modell (Gl. 2.25, rote Linie) als Antwortfunktion. Aus [Kir08a]. Rechte Seite: Schema eines 4-Niveau Zerfallsmodells. Elektronen streuen aus einem uuQPZ+1 in den uuQPZ mit der Rate Γ_{12} und in einen weiteren nicht gezeigten mit der Rate Γ_2 . Die Population des untersten unbesetzten Zustandes wird mit der Rate Γ_{12} aufgefüllt und zerfällt gleichzeitig mit der Rate Γ_1 in freie Zustände nahe der Fermi Energie E_F . Aus [Kir08b].

Repopulation von $n_1(t)$ größer ist, als die Rate Γ_1 mit der dieser Zustand selbst zerfällt. Dies führt zu der beobachteten verspäteten Population [Kir08a]. Damit wurde gezeigt, dass verschiedene Kanäle in der Interbandstreuung im Experiment separiert werden können. Da die Relaxationsdaten in Abb. 2.23 (c) diesen Effekt berücksichtigen, hält die Betrachtung über eine quadratische Energieabhängigkeit der e-e Streuung einer experimentellen Überprüfung unter Berücksichtigung der bandstrukturspezifischen Effekte hier stand.

Geschieht die Repopulation eines Zustands viel langsamer, als dieser selbst Elektronen abgibt, vereinfacht sich die Analyse des Photoemissionsintensität stark. Abb. 2.26 zeigt das zeitabhängige Photoemissionssignal für den untersten unbesetzten Zustand von 5 und 6 ML Pb/Si(111). Für 6 ML und $t > 1$ ps ist eine zweite Zerfallskomponente mit der Relaxationsrate von $1/\Gamma_B = \tau_B = 0.9(1)$ ps gezeigt. Für 5 ML ist eine entsprechende Zerfallskomponente mit einer Relaxationsrate von $1/\Gamma_B = \tau_B = 130(10)$ fs gezeigt. Wird der unterste unbesetzte QPZ folglich mit einer Rate kleiner als dessen eigene Zerfallsrate aufgefüllt ($\Gamma_{12} < \Gamma_1$ und $\Gamma_{12} + \Gamma_2 < \Gamma_1$), zeigt sich dies als zusätz-

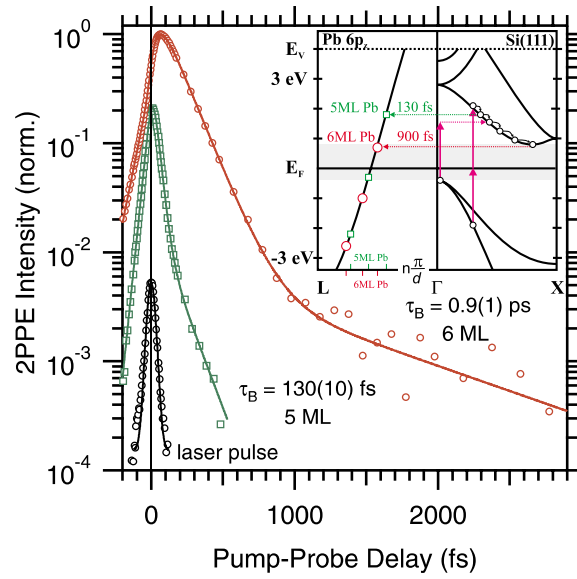


Abbildung 2.26: Photoemissionssignal des untersten unbesetzten QPZ für 5 (Quadrat) und 6 (Kreis) ML Pb/Si(111), die beide jeweils zwei exponentielle Zerfälle zeigen. Der Zerfallskanal τ_B wird der Streuung von Elektronen aus Si Zuständen in Pb QPZ zugeordnet. In der rechten oberen Ecke sind die Pb Bandstruktur in Richtung k_\perp im Vergleich zur indirekten Bandlücke von Si in Richtung $\Gamma \rightarrow X$ gezeigt. Die Pfeile zeigen jeweils mögliche Zerfallsschemata für τ_B . Aus [Kir08b].

licher exponentieller Zerfall für große Anrege-Abfrage Verzögerungszeiten. Der Bruch in Gleichung 2.25 wird dadurch negativ und vereinfacht die Gleichung zu zwei separaten exponentiellen Zerfällen. Für kurze Zeiten dominiert der erste Term $\exp(-\Gamma_1 t)$, für lange Zeiten der Term $\exp((- \Gamma_{12} + \Gamma_2) t)$. Ein Vergleich mit der Si Bandstruktur (siehe rechte obere Ecke in Abb. 2.26) zeigt die Erklärung für den längeren Zerfall der Population. Die QPZ Zustände in Pb werden aus angeregten Zuständen der indirekten Bandlücke von Si nachgefüllt. Die niedrige Auffüllrate von $1/\Gamma = 900$ fs durch die Si Zustände ist eine Folge des Mangels an verfügbaren Zielzuständen innerhalb des Si aufgrund der Si Bandlücke.

Damit wurde gezeigt, dass die Elektronenstreuung von vielen Faktoren, wie u.a. der Streuung mit anderen Elektronen oder Phononen und der Bandstrukturabhängigkeit abhängt und wie es möglich ist, einzelne Streubeiträge zu separieren.

Kapitel 3

Änderung der elektronischen Pb Bandstruktur durch das Substrat

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben sticht die elektronische Bandstruktur von Pb/Si(111) besonders durch die geringe Dispersion der besetzten Quantenpotentialzustände parallel zur Oberfläche hervor [Upt05, Dil06, Mat10, Man02]. Diese Besonderheit ist einzigartig im Vergleich zu Ag, Mg und In Schichten auf Si(111) und zu Simulationen von freistehenden Pb Filmen [Dil06, Aba01, Aba02]. Durch die Untersuchung der unbesetzten elektronischen Bandstruktur in Kap. 3.1 wird gezeigt, dass die Ursache für diese flache Dispersion in der Art der Kopplung an das Substrat liegt. Diese Erkenntnis spiegelt sich auch in der Impulsabhängigkeit der Dynamik angeregter Zustände wieder, die bestätigt, dass die Bindungsstruktur an der Grenzfläche Elektronenorbitale abweichend von der Oberflächennormalen favorisiert (siehe Kapitel 3.2). Die Bedeutung der Grenzfläche wird zusätzlich durch den Nachweis eines Grenzflächenzustands in Kap. 3.3 hervorgehoben. Teile der in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse wurden bereits in [San14] veröffentlicht.

3.1 Die elektronische Bandstruktur von Pb/Si(111)

3.1.1 Die Analyse der direkten Photoemissionsspektren

Bevor die unbesetzte Bandstruktur von Pb/Si(111) im nächsten Abschnitt behandelt wird, wird die Analyse der Messung der besetzten Bandstruktur zur Charakterisierung der Probe und als Referenz vorgestellt. Abb. 3.1 zeigt typische Photoemissionsspektren in Abhängigkeit von $E - E_F$ bei 5 ML Pb/Si(111) für $h\nu = 6.0$ eV und verschiedene Photoemissionswinkel. Die Kante für Elektronen bei der höchsten Energie liefert,

gefittet mit einer Fermiverteilung, die Energiereferenz zur Umrechnung von E_{kin} nach $E - E_{\text{F}}$ durch $E_{\text{F}} := 0$ eV. Die Elektronen mit der geringsten kinetischen Energie ($E - E_{\text{F}} = -2.04$ eV) müssen also die Bindungsenergie von 2.04 eV und die Austrittsarbeit Φ überwinden, um den Detektor zu erreichen. Damit ergibt sich für die Austrittsarbeit $\Phi = 6.0$ eV $- 2.04$ eV $= 3.96$ eV in guter Übereinstimmung mit vorherigen Arbeiten [Ret12a, Ret12b, Kir07].

Um die Bindungsenergie der QPZ zu bestimmen wurden alle Spektren gemäß Gl. 2.9 gefittet. Da die besetzten QPZ bei einem teilweisen Überlapp mit den Si Valenzbändern nicht mehr einem Lorentz Profil entsprechen [Ret12a], wurde der Fit durch Addition eines zusätzlichen Lorentz Profils bei $E - E_{\text{F}} = -0.38$ eV angepasst (siehe Abb. 3.1). Damit ergibt sich für den obersten besetzten (ob) QPZ $E - E_{\text{F}} = -0.27$ eV, wodurch die Schichtdicke von 5 ML durch einen Vergleich mit früheren Messungen bestätigt werden kann [Kir10]. Die QPR bei $E - E_{\text{F}} = -1.0$ eV ist eine schwache Signatur, die von der benachbarten Bedeckung herrührt. Dies kann bei der Präparation eines Pb Keils nicht verhindert werden, da ein Dickengradient von 0.05 ML/Spektrum¹ bestehen bleibt. Aufgrund der stark variierenden Bindungsenergie der QPZ benachbarter Bedeckungen können die QPZ ganzzahliger Filmdicken jedoch als getrennt untersucht werden [Kir10]. Die deutliche Verbreiterung der QPR im Vergleich zum obQPZ bei $E - E_{\text{F}} = -0.27$ eV zeigt, dass dieser Zustand nicht vollständig im Pb Film lokalisiert ist, sondern die Wellenfunktion der Elektronen auch in Zuständen im Si existiert. Aufgrund dieser deutlichen Verbreiterung kann die Dispersion der QPR mit k_{\parallel} nicht untersucht werden, da die Bindungsenergie der QPR mit steigendem Photoemissionswinkel kleiner ist als dessen spektrale Linienbreite (siehe Abb. 3.1). Der Zustand bei $E - E_{\text{F}} = -1.39$ eV wird als Grenzflächenzustand identifiziert in Übereinstimmung mit [Ret12a]. Der obQPZ zeigt eine mit dem Photoemissionswinkel konstante Bindungsenergie im Bereich von 6 meV und zeigt somit keine Dispersion gegenüber $\hbar k_{\parallel}$, in guter Übereinstimmung mit [Upt05].

Damit wurde gezeigt, wie die Analyse der besetzten Bandstruktur durchgeführt wird und wie die Ergebnisse als Referenz zur Bestimmung der untersuchten Schichtdicke verwendet werden. Bevor die Ergebnisse der besetzten Bandstruktur zusammengefasst mit der unbesetzten Bandstruktur im Kapitel 3.1.3 in Abb. 3.4 gezeigt werden, folgt eine Darstellung der Analyse der einfarbigen 2-Photonen Photoemissionsspektren.

¹0.05 ML/Spektrum ergibt sich aus Größe des Laserprofils (Abb. 2.9) und dem Gradienten der Probenpräparation (Kap. 2.3.4).

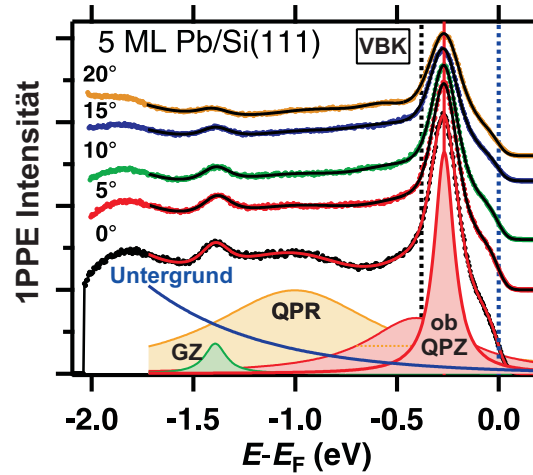


Abbildung 3.1: Direkte Photoemissionsspektren für 5 ML Bedeckung Pb/Si(111) gemessen mit dem TOF für verschiedene Photoemissionswinkel. Punkte zeigen die Daten ($h\nu = 6.0$ eV), Linien zeigen den Fit an die Daten (Gl.2.9) und schraffierte Bereiche repräsentieren die Zusammenstellung des Fits für Normalemission. Das Lorentz Profil bei $E - E_F = -0.38$ eV wurde dem Fit hinzugefügt, um die Asymmetrie des obQPZ einzubeziehen, die sich aus dem teilweisen Überlapp mit dem Si Valenzband ergibt. Es repräsentieren QPR: Quantenpotenzialresonanz, GZ: Grenzflächenzustand, obQPZ: oberer besetzter Quantenpotenzialzustand, VBK: Si Valenzbandkante, Untergrund: Untergrund verursacht durch sekundäre Elektronen. Die Fitkomponenten sind für 0° gezeigt. Aus [San14].

3.1.2 Die Analyse der 2-Photonen Photoemissionsspektren

Das Schema in Abb. 3.2 (a) verdeutlicht nochmals das Anregungsschema der Einfarben 2PPE (siehe auch Kap. 2.2.1). Elektronen werden durch die gleichzeitige Anregung von zwei Photonen aus der Probe gelöst und mit der kinetischen Energie E_{kin} im Detektor nachgewiesen. Es erhöht sich die Anzahl der detektierten Elektronen einer Energie E_{kin} , falls die Anregung dabei in Resonanz mit der Bindungsenergie eines unbesetzten Zustands liegt. Abb. 3.2 (a) zeigt ein typisches 2PPE Spektrum für 5 ML Pb/Si(111) aufgenommen mit einer Photonenenergie von $h\nu = 3.8$ eV (vgl. auch [Kir08a]). Die schnellsten Elektronen dienen als Referenz, um E_F zu bestimmen (siehe Kap. 2.2.1). Die spektralen Signaturen bei $E - E_F = 1.15$ eV und 2.55 eV können nach [Kir10] dem untersten unbesetzten (uu) QPZ und dem uuQPZ+1 zugeordnet werden. Die Signatur bei $E - E_F = 3.3$ eV gehört zu einem Grenzflächen Zustand (GZ), wie in Kapitel 3.3 gezeigt wird.

Abb. 3.2 (b) zeigt die winkelabhängigen 2PPE Spektren des untersten unbesetzten (uu) QPZ und uuQPZ+1. Die jeweilige Bindungsenergie wurde mittels einem Fit nach

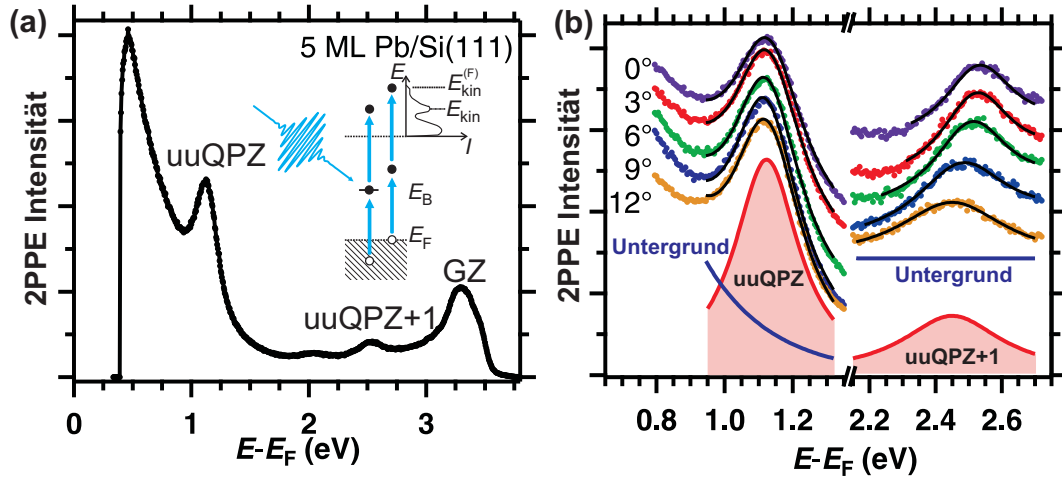


Abbildung 3.2: Einfarbigen 2PPE Spektren für die Bindungsenergie zum Fermi Niveau E_F für 5 ML Bedeckung Pb/Si(111) gemessen mit dem TOF. (a) Punkte zeigen die Daten ($h\nu = 3.8$ eV) des gesamten Spektrums mit unterstem unbesetzten (uu) QPZ, uuQPZ+1 und Grenzflächenzustand (GZ). Das Schema zeigt den Einfarbigen-2PPE Prozess (siehe auch Kap. 2.2.2). (b) Spektren für uuQPZ und uuQPZ+1 für verschiedene Photoemissionswinkel. Linien zeigen den Fit an die Daten mittels Gl.2.9 und schraffierte Bereiche repräsentieren die Zusammenstellung des Fits für Emission unter 12° . Aus [San14].

Gl. 2.9 im Bereich des jeweiligen Zustands bestimmt. Wie zu sehen ist, bleibt die Bindungsenergie des uuQPZ nahezu unverändert, während die Bindungsenergie des uuQPZ+1 mit steigendem Photoemissionswinkel und damit steigendem $\hbar k_{||}$ ($\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$) abnimmt.

3.1.3 Mischung von $p_{x,y}$ und p_z abgeleiteten Bändern

Um die erhaltene Dispersion der QPZ von 5 ML Pb/Si(111) besser diskutieren zu können, ist die Bindungsenergie der besetzten und unbesetzten Zustände in Abhängigkeit von $\hbar k_{||}$ in Abb. 3.3 gezeigt.

Die experimentell ermittelten Bindungsenergien des obQPZ, uuQPZ und uuQPZ+1 am $\bar{\Gamma}$ Punkt sind jeweils $E - E_F = -0.27$ eV, 1.13 eV und 2.54 eV. Der uuQPZ zeigt eine schwache Dispersion von 12 meV zwischen 0 und 0.11 \AA^{-1} , die sich innerhalb der Fehlerbalken befindet. Dagegen zeigt der uuQPZ+1 ein plötzliches Abfallen der Bindungsenergie um 120 meV zwischen 0.13 \AA^{-1} und 0.17 \AA^{-1} .

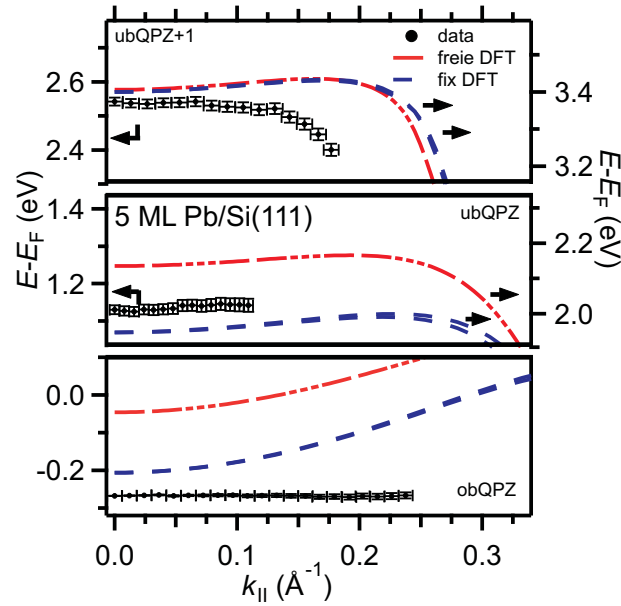


Abbildung 3.3: Besetzte und unbesetzte elektronische Bandstruktur von 5 ML Pb/Si(111) ($\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$). Schwarze Punkte sind die Ergebnisse des Fits aus Abb. 3.1 und 3.2, gestrichelte Linien sind DFT Berechnungen (siehe Text für Details). Für die bessere Sichtbarkeit der Dispersion wurde die Energieachse in drei Bereichen vergrößert. Da die gemessenen und berechneten Bindungsenergien für die unbesetzten QPZ um ≈ 1 eV abweichen, wurden zusätzliche Energieachsen auf der rechten Seite eingeführt, die relativ zu den linken Achsen verschoben sind. Aus [San14].

Um den Einfluss des Substrats auf die elektronische Struktur zu untersuchen, wird die gemessene Bandstruktur mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen verglichen, die von Irina Sklyadneva und Evgueni Chulkov in San Sebastian durchgeführt wurden.

Zwei Modellsysteme freistehender Pb Filme ohne Substrat werden berechnet: ein Film mit freien Atompositionen in Richtung senkrecht zur Oberfläche² (im folgenden genannt: freie DFT Berechnungen) und ein Film mit fest definiertem Zwischenebenenabstand auf einer Seite, um einen möglichen Einfluss des Substrats auf den Zwischenebenenabstand zu simulieren (im folgenden genannt: starre DFT Berechnungen). Parallel zur Oberfläche der Filme sind die Atompositionen fixiert, sodass die Gitterkonstante und die Symmetrie eines durch Energieminimierung berechneten 3D Pb(111) Kristalls repräsentiert sind.

Die Pb(111) Filme sind in Überzellen-Geometrie mit periodischen Randbedingungen simuliert. Das bedeutet die Simulation berechnet sich wiederholende Filme zusammen-

²Das bedeutet, der Zwischenebenenabstand wird durch Energieminimierung der Wechselwirkung zwischen den Atomlagen berechnet.

Tabelle 3.1: Änderungen der Zwischenebenenabstände in % des Blei Kristallwertes:

$$\Delta d_{ij} = (d_{ij} - d_{bulk})/d_{bulk}.$$

	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{45}
freie DFT	-5.6	+0.2	+0.2	-5.6
starre DFT	-4.1	+1.0	$\simeq 0$	0.0

gestellt aus 5-10 ML Pb(111), die jeweils durch einen Vakuumbereich äquivalent zu 7.5 Atomlagen getrennt sind [Hei10].

Die beiden Ansätze unterscheiden sich also dadurch, dass in der freien DFT Berechnung der Zwischenebenenabstand auf beiden Seiten des Films freigelassen wird. In der starren DFT Berechnung hingegen wird auf einer Seite der Zwischenebenenabstand zwischen der ersten und zweiten Lage fest in Analogie zum Bleikristall definiert. Es ergibt sich an den freien Seiten eine Entspannung durch eine Verkleinerung des ersten Zwischenebenenabstandes (d_{12}) und eine Vergrößerung der Nächsten (d_{23}) im Vergleich zum 3D Kristall für alle Schichtdicken [Skl13]. Die sich ergebenden relativen Veränderungen zum 3D Pb(111) Kristall sind exemplarisch für 5 ML Pb in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Ergebnisse der Berechnung für den starren Film zeigen gute Übereinstimmung mit dem Zwischenebenenabstand aus Messungen durch $I(V)$ -LEED [Man05].

Für die berechnete elektronische Bandstruktur der freien DFT Berechnungen ergibt sich für den obQPZ, den uuQPZ und den uuQPZ+1 am $\bar{\Gamma}$ Punkt jeweils $E - E_F = -0.05$ eV, 2.14 eV und 3.41 eV (gezeigt in Abb. 3.3). Die Bindungsenergien der starren DFT Berechnungen des obQPZ, uuQPZ und uuQPZ+1 am $\bar{\Gamma}$ Punkt sind jeweils $E - E_F = -0.21$ eV, 1.95 eV und 3.40 eV .

Da durch den Vergleich von freier und starrer DFT Rechnung der Einfluss des Substrats simuliert wird, macht es Sinn an dieser Stelle zuerst die beiden Berechnungen miteinander zu vergleichen. Es zeigt sich, dass die Fixierung des ersten Zwischenebenenabstandes im Bleifilm die Bindungsenergie des obQPZ und des uuQPZ jeweils um 0.26 eV und 0.19 eV reduziert (siehe Abb. 3.3). Die Bindungsenergie des uuQPZ+1 wird lediglich um 6 meV reduziert. Die Änderung in der Bandkrümmung $E(k_{||})$ ist jedoch in der Nähe von $\bar{\Gamma}$ vernachlässigbar: generell zeigt sich eine positive Krümmung der berechneten Bänder (elektronenartig) um den $\bar{\Gamma}$ Punkt herum mit einer abrupten Dispersion hin zu negativen Energien für höhere Impulse.

Nun werden diese Einsichten mit den experimentellen Daten verglichen: erstens ist die experimentell bestimmte Bindungsenergie der unbesetzten Zustände etwa 1 eV kleiner als die berechnete (siehe Abb. 3.3). Das Substrat übt also eine zusätzliche starke

Wirkung auf die elektronische Bandstruktur aus. Die Tendenz zu geringerer Bindungsenergie sagt die starre im Vergleich zur freien DFT Berechnung für die Wechselwirkung durch das Substrat richtig voraus, jedoch scheint das Substrat noch zusätzlichen Einfluss zur Änderung des Zwischenebenenabstands zu haben.

Eine zweite Erkenntnis ergibt sich durch den Vergleich der Bandkrümmung. Die experimentell bestimmte elektronische Bandstruktur für den uuQPZ+1 zeigt abwärts gerichtete Dispersion bereits bei $k_{||} = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$, während die starren DFT Berechnungen dieses Verhalten erst bei $k_{||} > 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ voraussagen.

Dieser Unterschied weist darauf hin, dass die Mischung von p_z und $p_{x,y}$ abgeleiteten Zuständen in der Realität stärker ist und sich weiter Richtung $\bar{\Gamma}$ erstreckt als für freistehende Filme [San14]. Slomski et al. [Slo11b] zeigen, dass eine Änderung der Blei Atomabstände parallel zur Oberfläche eine Änderung der elektronischen Bandstruktur verursachen kann, die der experimentellen Beobachtung ähnelt (siehe Abb. 2.22). Damit könnte dieser Freiheitsgrad ein Ansatzpunkt für die zukünftige Forschungen sein. Jedoch ist die Grenzschicht von Pb/Si(111) komplex und müsste in seiner dreidimensionalen Struktur mit einbezogen werden.

3.1.4 Abwesenheit der elektronischen Wechselwirkung zwischen Pb und Si

Nun wird die Wechselwirkung der Pb QPZ mit den Substratbändern untersucht, um das Verständnis von der Bindung vom Pb an das Si weiter zu vertiefen. Dafür wird die unbesetzte Bandstruktur für verschiedene Pb Bedeckungen (5-16 ML) im Vergleich zu den Si Substrat Bändern diskutiert (siehe Abb. 3.4). Die obere Zeile zeigt die experimentelle (schwarze Punkte) und durch DFT berechnete (blaue und rote Linien) Bandstruktur von ungeradzahlig Bedeckung. Die untere Zeile zeigt diese Daten zu geradzahlig Bedeckung. Die experimentell bestimmten Bindungsenergien am $\bar{\Gamma}$ Punkt stimmen mit früheren Messungen überein [Kir10]. Im Allgemeinen ist die Dispersion für alle Schichtdicken ähnlich der vorher diskutierten von 5 ML Pb/Si(111). Die unbesetzten QPZ zeigen eine sehr schwache Dispersion $E(k_{||})$ in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ Punktes. Im Vergleich mit den Si Bändern zeigt sich, dass die Dispersion für die unbesetzten QPZ nicht durch diese beeinflusst wird. Vor allem 8 und 10 ML, bei denen sich die uuQPZ+1 bei der selben Energie befinden wie die Si Leitungsbandkante ($E - E_F \approx 1.5 \text{ eV}$) liefert starke Evidenz für die Abwesenheit der Kopplung von Si Zuständen und den p_z abgeleiteten Pb Zuständen [Upt05]. Deshalb kann die diskutierte Änderung der Dispersion zu $p_{x,y}$ -artigen Zuständen nicht allein durch die elektronische Struktur von Si erklärt

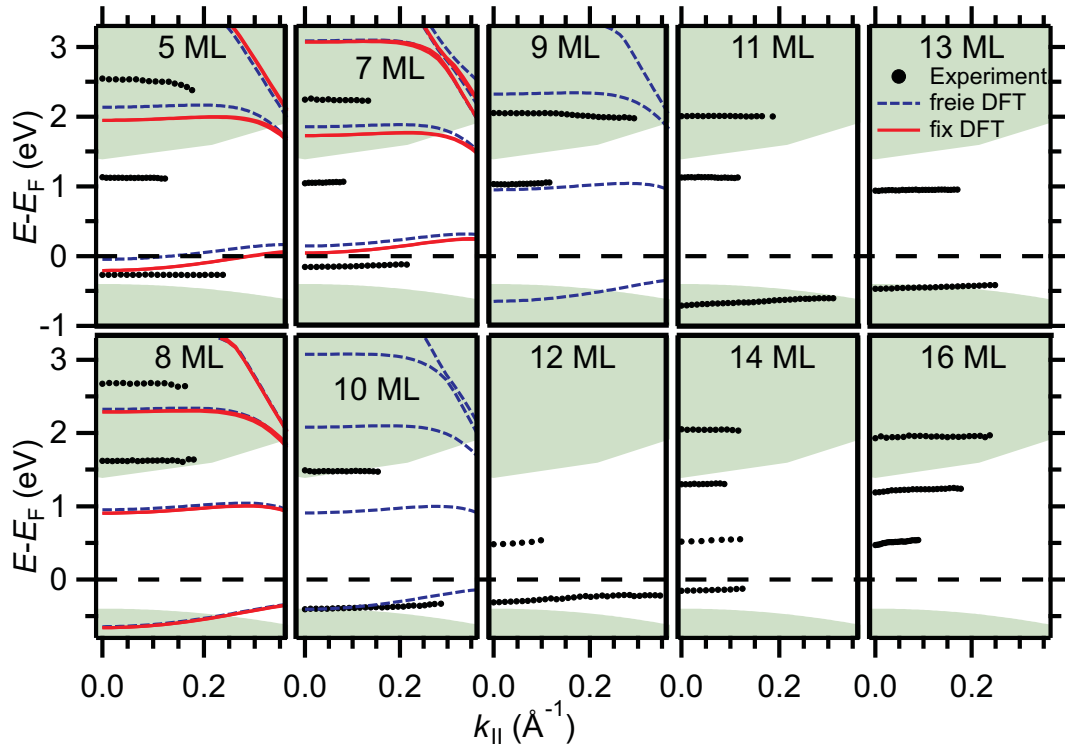


Abbildung 3.4: Elektronische Struktur der besetzten und unbesetzten elektronischen Zustände von 5-16 ML Pb/Si(111) entlang $\bar{\Gamma} \Rightarrow L$. Die obere Zeile zeigt ungeradzahlige Pb Bedeckungen, die untere Zeile zeigt geradzahlige Bedeckungen. Schwarze Punkte zeigen die experimentellen Daten, durchgezogene und gestrichelte Linien zeigen die Ergebnisse der freien und starren DFT Rechnungen. Schraffierte Regionen zeigen die oberflächenprojizierte Si(111) Bandstruktur, entnommen aus [Wei91]. Die lange gestrichelte Linie markiert die Fermi Energie $E - E_F = 0$ eV. Die Fehler der experimentellen Daten sind vergleichbar mit denen aus Abb. 3.3. Aus [San14].

werden (siehe auch Kap. 2.4.2).

Wie in Kap. 2.3.4 gezeigt wird, sind die Pb Atome der Grenzschicht an das Si Substrat gebunden, sodass die betreffenden Orbitale abweichend von der Oberflächennormale gerichtet sind (siehe Abb. 2.14). Dadurch wird der p_z Anteil der Si Orbitale an der Grenzfläche reduziert, wodurch ein geringerer Überlapp mit den Pb $6p_z$ Orbitalen besteht. Die Pb Schicht bindet also direkt über die $6p_{x,y}$ Orbitale mit den Si Atomen.

Es kann zusammengefasst werden, dass eine Abwesenheit der elektronischen Wechselwirkung der Pb $6p_z$ Orbitale mit dem Si Leitungsband und eine Beimischung der $6p_{x,y}$ Zustände näher am $\bar{\Gamma}$ -Punkt (Abb. 3.3, uuQPZ+1) beobachtet werden kann. Daraus kann man schlussfolgern, dass die $6p_{x,y}$ Elektronen an der Pb/Si Grenzfläche mit dem Si direkt gebunden sind und dass diese Wechselwirkung die elektronische Struktur der

p_z Zustände beeinflusst [San14]. Dass die Relaxationsdynamik der Elektronen dieses Ergebnis untermauert, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

3.2 Analyse der Relaxationsdynamik

Nachdem die unbesetzte Bandstruktur eine spezifische Aussage über die Kopplung der Pb und Si Atome erlaubt, ergibt sich als nächste Frage, ob zeitaufgelöste Experimente diese bestätigen oder ergänzen können. Dafür wird die impulsabhängige Relaxation heißer Elektronen in unbesetzten QPZ durch zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionspektroskopie (siehe Kap. 2.3) untersucht. Für diese Experimente wurde das ortsauflösende Flugzeitspektrometer (pTOF) für 10, 12 und 14 ML und das konventionelle Flugzeitspektrometer (TOF) für 5 und 7 ML verwendet. Da der NOPA erst im späteren Verlauf der vorliegenden Arbeit in Betrieb genommen wurde, sind nur die Messungen unter Verwendung des TOF bei 5 und 7 ML mit der besseren Zeitauflösung aufgenommen.

In Abb.3.5 (a) sind vier pTOF Spektren bei einer Bedeckung von 14 ML mit jeweils konstantem $k_{||}$ aufgetragen. Die verwendeten Photonenenergien betragen $h\nu_1 = 1.52$ eV und $h\nu_2 = 3.94$ eV. Das Maximum in der Intensität bei $E - E_F = 0.64$ eV entspricht dem uuQPZ, während das bei $E - E_F = 0.98$ eV dem uuQPZ+1 der benachbarten Bedeckung zugeordnet wird, wie in [Kir10] erklärt. Aufgrund der geringen Energie des Anregepulses von $h\nu_1 = 1.52$ eV wird für die pTOF Spektren der Zustand X bei der selben kinetischen Energie wie der uuQPZ+1 nachgewiesen. Auf die Zuordnung und die Analyse von Zustand X wird in der zeitabhängigen Analyse und in Kap. 3.3 jeweils näher eingegangen. Die kinetische Energie der spektralen Signatur des uuQPZ ist zu klein, um für $k_{||} > 0.10 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet zu werden. Um die Vergleichbarkeit der Qualität beider Spektrometer hervorzuheben, sind in Abb. 3.5 (b) Spektren von 7 ML Pb/Si(111), aufgenommen mit dem TOF, dargestellt. Da das TOF einen über den Winkel integrierenden Detektor besitzt, werden die Spektren jeweils für einen Winkel dargestellt, da der beobachtete Impuls $k_{||}$ jeweils zusätzlich von der Energie abhängt (Gl. 2.10). Die Zuordnung der Zustände ergibt sich aus Abb. 3.4 und [Kir10, Kir08b] zu $E - E_F = 1.04$ eV und $E - E_F = 3.30$ eV jeweils für den uuQPZ und Zustand X am $\bar{\Gamma}$ Punkt. Die Bindungsenergie des uuQPZ der benachbarten Bedeckung kann nicht bestimmt werden, da die spektrale Signatur teilweise von der sekundären Kante abgeschnitten ist.

Abb. 3.6 zeigt die zeit- und energieabhängige 2PPE Intensität und Kreuzkorrelationen für 14 ML und 7 ML Pb/Si(111) jeweils für $k_{||} = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{||} = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$. Die

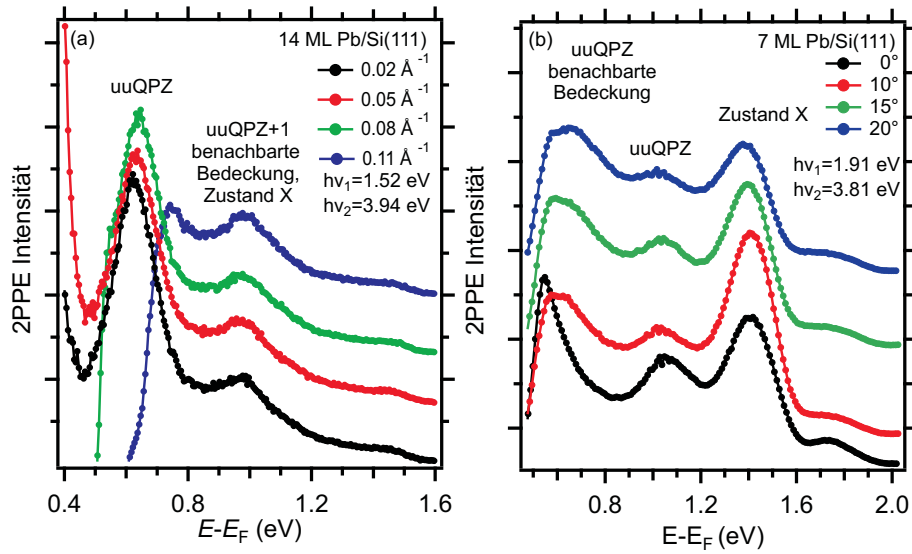


Abbildung 3.5: 2 Farben 2PPE Spektren für 14 und 7 ML Pb/Si(111), jeweils mit dem pTOF und dem TOF zum Vergleich für unterschiedliche $k_{||}$, integriert über die Pump-Abfrage Verzögerung zwischen -90 fs und 100 fs. Zur besseren Darstellung ist von den Daten ein exponentieller Untergrund abgezogen. Die Zuordnung der spektralen Signaturen befindet sich in der jeweiligen Abbildung. Linke Abb. 14 ML Pb/Si(111) aus [San14].

farbigen Balken markieren die Energiebereiche in denen die Intensität jeder spektralen Signatur über die Energie aufintegriert wurde, um die Zeitabhängigkeit zu untersuchen. Die Ergebnisse für die jeweils über die Zustandsenergie integrierte Intensität sind im Bereich darunter in Abhängigkeit der zeitlichen Pulsverzögerung aufgetragen. Zur Bestimmung der Laser Pulsdauer wird jeweils die Zeitabhängigkeit der Photoemissionsintensität bei der höchsten gemessenen kinetischen Energie herangezogen, da die Anregung im dargestellten Fall über virtuelle Zustände ohne Populationsdynamik geschieht (siehe auch Kap. 2.2.2). Dies kann dadurch bestätigt werden, dass (i) eine Region gewählt wird, in der keine QPZ vorliegen und (ii) die jeweilige Laserpulsdauer $\tau_{\text{NOPALaser}} = 40 \pm 4 \text{ fs}$ im Fall vom NOPA und $\tau_{\text{OPALaser}} = 73 \pm 6 \text{ fs}$ im Fall vom OPA im Bereich der jeweiligen Spezifikationen liegen (vgl. Kap. 2.3.1).

Der Zustand X, der im Falle der Messung bei 7 ML in Abb. 3.6 aufgrund der Wahl der Photonenenergien getrennt von anderen Zuständen beobachtet wird, zeigt ein Maximum der zeitabhängigen Photoemissionsintensität verschoben hin zu negativen Verzögerungszeiten (-8 fs). Dies deutet darauf hin, dass die Elektronenpopulation des Zustands vom Puls mit $h\nu_2$ aufgebaut und vom Puls mit $h\nu_1$ abgefragt wird. Wie oben geschrieben wird auf die Bindungsenergie und Populationsdynamik dieses Zustands in Kap. 3.3 eingegangen.

Wie in Kap. 2.5.3 vorgestellt, wird der QPZ bei $E - E_F = 0.64$ eV durch höher liegende QPZ repopuliert. Daher kann die zeitabhängige 2PPE Intensität des Zustandes nur durch die Anwendung des Modells gekoppelter Ratengleichungen beschrieben werden. Das Modell kombiniert die Interbandstreuung von einem energetisch höheren zu einem energetisch niedrigeren Band mit dem exponentiellen Zerfall der Population jedes einzelnen Zustands. Um die Daten mit diesem Modell zu beschreiben, wird angenommen, dass $\Gamma_2 \ll \Gamma_{12}$. Das führt zu der direkten Kopplung zwischen dem energetisch höher liegenden und direkt energetisch darunter liegenden QPZ. Es ergibt sich für die zeitabhängige Population des energetisch höheren Zustands $n_2(t)$ und des energetisch niedrigeren Zustands $n_1(t)$:

$$n_2(t) = N_2 e^{-(\Gamma_{12})t}. \quad (3.1)$$

$$n_1(t) = \underbrace{N_1 e^{-\Gamma_1 t}}_{\text{Populationszerfall}} + \underbrace{N_2 \frac{\Gamma_{12}}{\Gamma_{12} - \Gamma_1} (e^{-\Gamma_1 t} - e^{-(\Gamma_{12})t})}_{\text{Repopulation}}. \quad (3.2)$$

Die Relaxationsrate des energetisch höher liegenden Zustands Γ_{12} definiert dadurch direkt die Repopulation des energetisch niedrigeren Zustands, der seinerseits mit Γ_1 zerfällt. Das so errechnete Modell ist in Übereinstimmung mit den Daten, wie in Abb. 3.6 zu sehen ist (durchgezogene Linien jeweils in den unteren Bereichen).

Für die Relaxationszeiten von 14 ML bei $k_{||} = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ergeben sich für den uuQPZ $\tau_{\text{uuQPZ}}^{14 \text{ ML}} = \hbar/\Gamma_{\text{uuQPZ}}^{14 \text{ ML}} = 102 \pm 3$ fs und für den uuQPZ+1 $\tau_{\text{uuQPZ}+1}^{14 \text{ ML}} = 55 \pm 4$ fs. Für die Relaxationszeiten, gemessen bei einer Bedeckung von 7 ML bei $k_{||} = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$, ergeben sich für den uuQPZ der benachbarten Schichtdicke $\tau_{\text{uuQPZ}^*}^{7 \text{ ML}} = 100 \pm 2$ fs und für den uuQPZ $\tau_{\text{uuQPZ}}^{7 \text{ ML}} = 25 \pm 3$ fs.

Auf diese Weise werden die Relaxationszeiten der jeweiligen Zustände für die untersuchten Bedeckungen bestimmt und in Abhängigkeit von $k_{||}$ in Abb. 3.7 aufgetragen. Es kann gefolgert werden, dass diese innerhalb der Fehler im zugänglichen Impulsbereich konstant mit $k_{||}$ sind. Wie in Abb. 3.4 gezeigt, haben die elektronischen Bänder in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ Punktes eine konstante Bindungsenergie E_B . Da die projizierten Si Leitungsbänder mit steigendem Impuls den energetischen Abstand zu E_F vergrößern, kann angenommen werden, dass sich die Dämpfung der Pb QPZ Wellenfunktion im Si Substrat mit steigendem $k_{||}$ ebenfalls erhöht. Im Falle der Kopplung von p_z abgeleiteten QPZ an die Substratzustände legt das nahe, dass ein impulsabhängiger Relaxationskanal existiert. Ein solcher impulsabhängiger Relaxationskanal kann für keine der beobachteten Schichtdicken und QPZ innerhalb der Fehlergrenzen gefunden werden. Damit können die mit $k_{||}$ konstanten Relaxationszeiten durch einen gleich bleibenden Phasen-

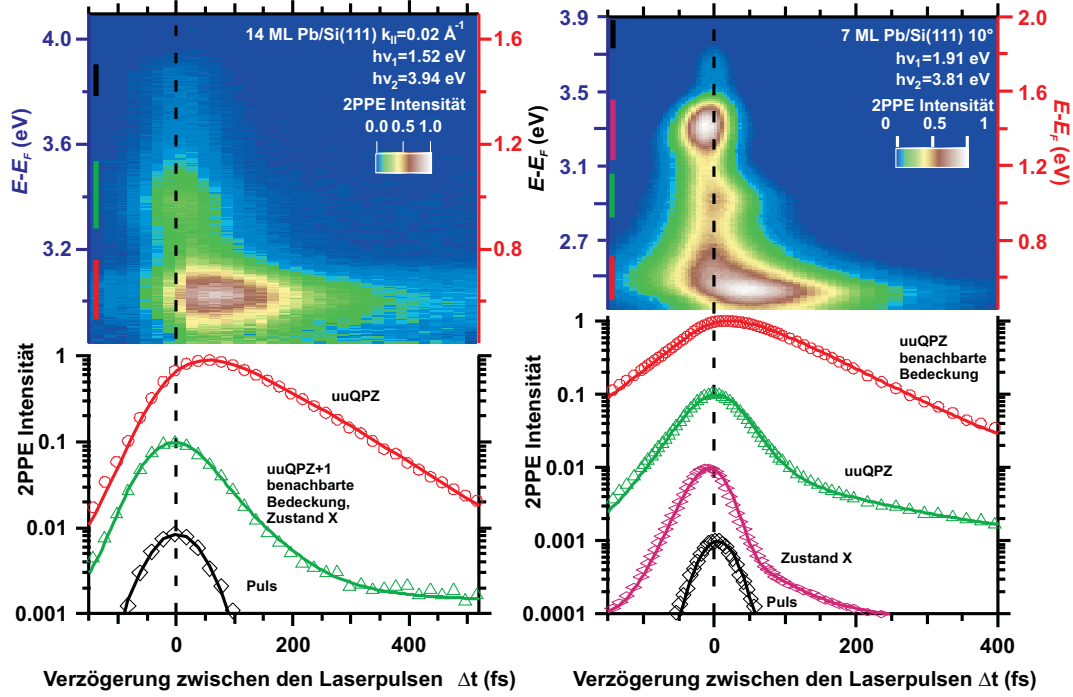


Abbildung 3.6: Zeit- und energieabhängige 2PPE Intensität (Falschfarbendarstellung) und energieintegriertes, zeitabhängiges 2PPE Signal (darunter) für 14 und 7 ML Pb/Si(111) jeweils bei $k_{||} = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{||} = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$. Die mit dem pTOF gemessenen Daten für 14 ML sind über ein Integrationsfenster mit einer Breite von $\Delta k = \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ um den Impuls $k_{||}$ gemittelt. Für die Falschfarbendarstellungen sind jeweils zwei Energieachsen korrespondierend zur Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen angegeben. Die linke Energieachse (blau) steht dabei für einen mit $h\nu_2$ angeregten und mit $h\nu_1$ abgefragtes Elektronensignal (negative Verzögerungszeit). Die rechte Energieachse (rot) umgekehrt (positive Verzögerungszeit) (siehe auch Kap. 2.2.2). Da das Signal zu Untergrund Verhältnis mit der Schichtdicke kleiner wird, ist zur besseren Darstellung von den Daten bei 14 ML der Untergrund abgezogen und beide Datensätze sind jeweils normiert auf die Intensität des QPZ mit geringster Bindungsenergie von $E - E_F = 0.64 \text{ eV}$. Siehe Text für weitere Details. Linke Abb. 14 ML Pb/Si(111) aus [San14].

raum für e-e Streuung aufgrund der Abwesenheit der Energiedispersion von QPZ mit $k_{||}$ erklärt werden. Dies bestätigt damit die Annahme der Abwesenheit einer Kopplung zwischen den Pb p_z Subbändern und den Si Substratbändern.

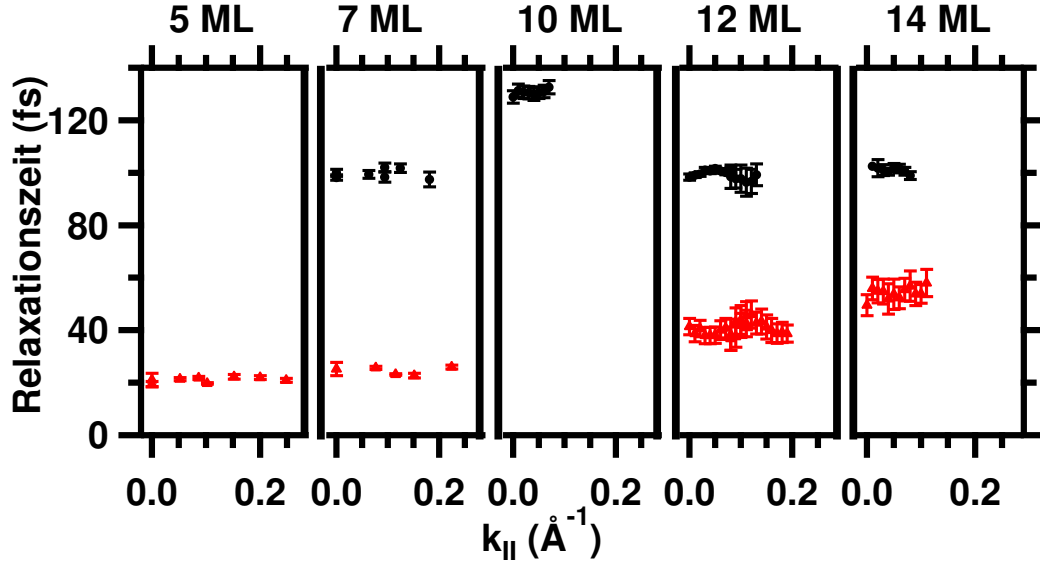


Abbildung 3.7: Relaxationszeiten der QPZ von 5 bis 14 ML Bedeckung gezeigt als Funktion von $k_{||}$. Schwarze ausgefüllte Kreise zeigen die Relaxationszeiten von QPZ mit $E - E_F = 0.55$ eV. Rote ausgefüllte Dreiecke zeigen die Relaxationszeiten von QPZ mit $E - E_F = 1.3$ eV bis 0.9 eV (jeweils von 5 ML bis 14 ML), dessen Wert mit sinkender Bindungsenergie steigt (siehe Abb. 3.4). Die Daten am $\bar{\Gamma}$ Punkt stimmen gut mit früheren Messungen [Kir10] überein. Da die Relaxationszeiten der Elektronen im Blei sich ähnlich einer Fermiflüssigkeit verhalten und sich die Bindungsenergie der QPZ mit $E - E_F = 0.55$ eV sehr nah am Fermi Niveau befinden, kann sich die Relaxationszeit schon bei kleinen Fluktuationen in der Bindungsenergie stark verändern (vgl. Abb. 2.23).

In Abb. 3.6 bei einer Bedeckung von 7 ML ist für den uuQPZ auch eine zweite längere Zerfallskomponente sichtbar für Zeiten $\gtrsim 130$ fs. Durch die Ergänzung des Fits durch eine zweite Exponentialfunktion kann die Relaxationszeit zu $\tau_{7\text{uuQPZ_B}} = \hbar/\Gamma_{7\text{uuQPZ_B}} = 166 \pm 10$ fs bestimmt werden. Diese lange Zerfallskomponente wird in Kapitel 2.5.3 beschrieben als langsame Repopulation durch angeregte Elektronen aus dem Si Leitungsband [Kir08b] (siehe Schema in Abb. 3.8). Aufgrund der besseren Zeitauflösung der Messung bei 5 und 7 ML und der besseren Statistik für diesen Zerfallskanal bei kleineren Bedeckungen, konnte dieser Zerfallskanal im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur für diese Bedeckungen in Abhängigkeit von $k_{||}$ bestimmt wer-

den.

Abb. 3.8 zeigt die Abhängigkeit der langsamen Repopulation aus dem Si Leitungsband für 5 und 7 ML von $k_{||}$. Im Rahmen der Fehler wird im zugänglichen Impulsbereich eine konstante Repopulationsrate mit $k_{||}$ gemessen. Da die periodische Struktur des Kristallgitters aufgrund der Komplexität der Grenzfläche zwischen Pb und Si unterbrochen ist, ist der Impuls eines Elektrons nach Überqueren der Grenzfläche nicht mehr erhalten. Daher ist zu erwarten, dass die Elektronen aus dem Si Leitungsband das Pb Band in alle Richtungen gleichzeitig repopulieren. Dies führt zu einer konstanten Relaxationszeit in Abhängigkeit von $k_{||}$.

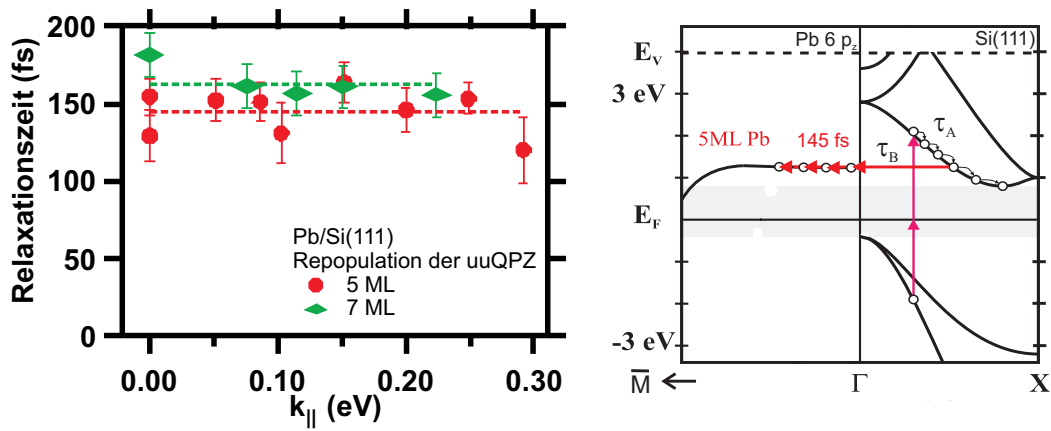


Abbildung 3.8: Links: Repopulationszeiten aus Si des uuQPZ bei $E - E_F = 1.24$ eV von 5 ML (rote ausgefüllte Kreise) und $E - E_F = 1.17$ eV von 7 ML Bedeckung (grüne Diamanten), gezeigt als Funktion von $k_{||}$. Die gestrichelten Linien dienen als Veranschaulichung für eine mit $k_{||}$ konstante Relaxationszeit. Rechts: Schema der Repopulation aus [Kir08b] (abgeändert), in dem die quantisierte Dispersion der Pb $6p_z$ QPZ entlang $k_{||}$ und die indirekte Si Bandlücke entlang $\Gamma \rightarrow X$ gezeigt ist. Der eingezeichnete Zerfallskanal skizziert eine mögliche Erklärung für die beobachteten Relaxationszeiten: durch den Laserpuls mit $h\nu_1$ werden Elektronen in die unbesetzten Si Leitungsbänder angeregt, wo sie durch Intrabandstreuung τ_A relaxieren und gleichzeitig durch Interbandstreuung in Pb QPZ τ_B streuen.

3.3 Der unbesetzte Grenzflächenzustand

Nachdem in den letzten Kapiteln auf den Einfluss des Substrats auf die Pb QPZ eingegangen wurde, wird nun die Auswirkung der Grenzflächenbildung zwischen Si und Pb auf die elektronische Struktur näher untersucht. In diesem Kapitel wird dafür gezeigt, dass der unbesetzte Zustand X bei $E - E_F = 3.3$ eV als Grenzflächenzustand identi-

ziert werden kann.

2008 wurde dieser zum ersten mal beobachtet [Kir08b]. Es gibt viele Argumente, die bisher dafür sprachen diesen Zustand als Bildladungszustand zu klassifizieren [Kir08b]. Ein Bildladungszustand bezeichnet einen Zustand, in dem ein Elektron vor der Oberfläche diese polarisiert, sodass ein anziehendes Potenzial entsteht. Anschaulich kann man sich eine positive Bildladung innerhalb des Metalls vorstellen, an die das Elektron gebunden ist. Die Bindungsenergien nehmen dabei Rydberg-ähnliche Intervalle an und sind an das Vakuumniveau gebunden. Senkrecht zur Oberfläche ist das Elektron damit räumlich lokalisiert, parallel zur Oberfläche kann es sich jedoch frei bewegen und ist delokalisiert. Je nach Art des Potenzials und dem Überlapp der elektronischen Wellenfunktion mit den Kristallzuständen ist die Relaxationszeit meist im Bereich von einigen 10 bis zu vielen 100 fs (z.B. [Ber01, Ber02, Rot02]).

Abb. 3.9 zeigt die 2PPE Intensität des Zustands X in Falschfarben in Abhängigkeit von $E - E_F$ und der Verzögerungszeit, gemessen mit den Pulsenergien $h\nu_1 = 1.91$ eV und $h\nu_2 = 3.81$ eV. Darunter ist die 2PPE Intensität für 0° und 30° Photoemissionswinkel, integriert über den in der Falschfarbendarstellung gezeigten Energiebereich, in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen gezeigt. Zustand X besitzt eine Bindungsenergie von $E - E_F = 3.3$ eV, eine Relaxationszeit von 21 ± 4 fs, die durch den Fit eines exponentiellen Zerfalls bestimmt wurde, und kann bei allen Schichtdicken detektiert werden [Kir08b]. Zusätzlich entspricht diese Bindungsenergie dem für den $n = 1$ Bildladungszustand erwarteten Wert [Ech04, Kir08b]. Somit liegt der Schluss nahe, dass es sich um einen Bildladungszustand handelt.

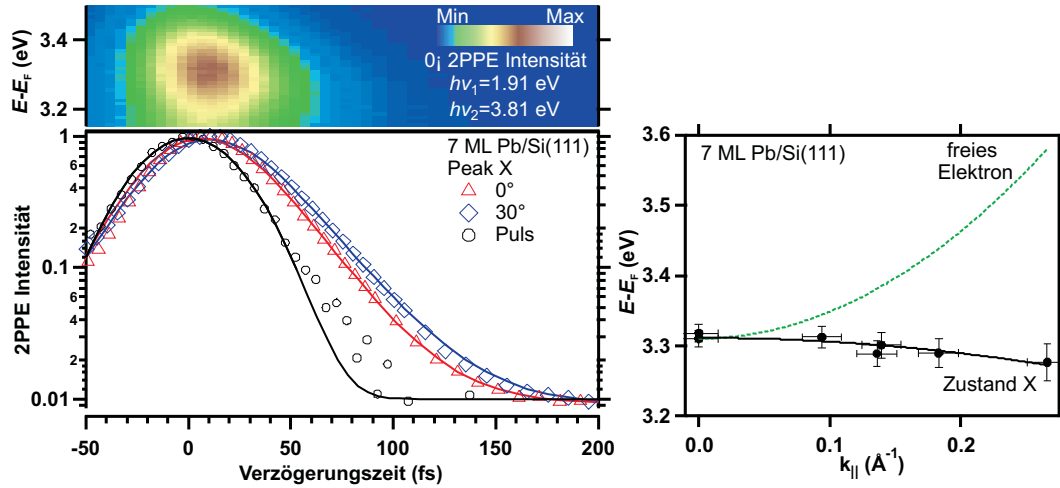


Abbildung 3.9: Linke Seite: Die Falschfarbendarstellung zeigt die 2PPE Intensität des Zustands X in Abhängigkeit von $E - E_F$ und der Verzögerungszeit (vergrößert aus Abb. 3.6, 7 ML). Darunter ist die 2PPE Intensität, integriert über den Energiebereich der Falschfarbendarstellung, in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen den beiden Photonenpulsen aufgetragen. Diese Daten sind für die Photoemissionswinkel von 0° und 30° zusammen mit der zeitlichen Überlagerung der Laserpulse gezeigt. Positive Verzögerungszeit bedeutet hier die Anregung mit $h\nu_2 = 3.81$ eV und die Abfrage mit $h\nu_1 = 1.91$ eV. Die zeitliche Überlagerung der Pulse wurde mittels einer Gauß Funktion bis 50 fs bestimmt (durchgezogene schwarze Linie), da für größere Verzögerungszeiten die Intensität benachbarter spektraler Signaturen das Signal überlagern. Zur besseren Vergleichbarkeit der Relaxation ist die zeitabhängige 2PPE Intensität bei 30° um +10 fs verschoben. Rechte Seite: Bindungsenergie $E - E_F$ des Zustands X in Abhängigkeit von $k_{||}$ (schwarze Punkte) und Dispersion eines freien Elektrons im Vergleich (grüne gestrichelte Linie). Die schwarze Linie zeigt eine Parabel zur Veranschaulichung der Bandkrümmung.

Es wurde für Bildladungszustände auf einer gestuften Cu(100) Oberfläche gezeigt, dass die Dispersion parallel zu den Stufen der eines freien Elektrons entspricht, wohingegen senkrecht zu den Stufen keine Dispersion feststellbar ist [Ort94]. Andere untersuchte Elektronendispersionen von Bildladungszuständen, z.B. auf glatten Fe(110), Au(111), Ni(100) Oberflächen, zeigen die Dispersion eines freien Elektrons [Fau95]. Daraus kann geschlossen werden, dass die Dispersion eines Elektrons, welches sich parallel zur Oberfläche frei bewegen kann, durch die eines freien Elektrons beschrieben werden kann. Abb. 3.9 zeigt auch die Energieabhängigkeit des Zustands X mit $k_{||}$, die eine flache und sogar leicht negative Dispersion aufweist. Diese ist vergleichbar mit der Dispersion der untersuchten QPZ für hohe Bindungsenergien in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes. Zum Vergleich ist die Dispersion eines freien Elektrons eingefügt. Die große

Differenz deutet darauf hin, dass es sich hier nicht um einen Bildladungszustand handelt.

Da bei Bildladungszuständen die verfügbaren Endzustände für die Intrabandstreuung mit steigendem k_{\parallel} zunehmen, ist eine Abnahme in der Relaxationszeit zu erwarten [Ber02]. Zustand X zeigt jedoch eine konstante Relaxationszeit über den untersuchten Bereich (siehe Abb. 3.9). Auch dies legt den Schluss nahe, dass es sich hier nicht um einen Bildladungszustand handelt.

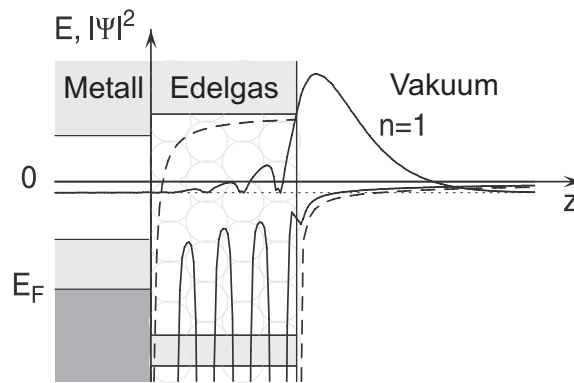


Abbildung 3.10: Schematisches Energiediagramm einer Edelgasschicht auf einem Metallsubstrat zusammen mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des $n = 1$ Bildladungszustandes. Die große Bandlücke des Edelgases, der ein Isolator ist, führt zu einer Verlagerung des Schwerpunktes der Aufenthaltswahrscheinlichkeit hin zu einem größeren Abstand vom Metall. Das Potenzial innerhalb des Edelgasfilmes entsteht durch die jeweiligen Atomlagen (durchgezogene Linie). Das Potenzial der dielektrischen Funktion ist durch gestrichelte Linien veranschaulicht. Elektronische Bänder sind durch schraffierte Flächen hervorgehoben. Aus [Ber04].

Um zu prüfen, ob Zustand X vor der Oberfläche oder innerhalb der Probe existiert kann das Oberflächenpotenzial durch Edelgasadsorption verändert werden. Abb. 3.10 zeigt schematisch das Energiediagramm einer Edelgasschicht adsorbiert auf einem Metallsubstrat. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des $n = 1$ Bildladungszustandes ist eingefügt. Wenn es in den adsorbierten Edelgasschichten keine verfügbaren Zustände im Energiebereich der Bildladung gibt, wird diese gezwungen ihren räumlichen Schwerpunkt weiter von der Metalloberfläche zu entfernen [Pad92, Zhu02]. Dadurch verringert sich die Bindungsenergie des Bildladungszustandes und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Elektron in einen Kristallzustand streut. Durch die Adsorption von Xe auf Cu(100) konnte zum Beispiel für den $n = 1$ Bildladungszustand eine Verringerung

der Bindungsenergie um 46 meV und eine Vergrößerung der Relaxationszeit um 285 fs nachgewiesen werden [Ber04]. Damit ist die Adsorption eines Edelgases eine Methode, die räumliche Position eines Zustands an der Oberfläche zu zeigen oder zu widerlegen. Edelgase binden sich an Oberflächen nur durch die van der Waals Kraft. Da die Wechselwirkung sehr klein im Bereich von 5-50 meV ist und schon durch thermische Fluktuationen die Bindung zerstört werden kann, geschieht dies nur, falls das Substrat eine sehr tiefe Temperatur im Bereich 20 bis 80 K besitzt [Ber04], abhängig vom verwendeten Edelgas.

In diesem Experiment wird die Probe mit flüssigem He auf eine Temperatur von $T \approx 40$ K gekühlt und mittels der Lochblenden-Dosiereinrichtung Xe in die UHV Kammer eingebracht. Aufgrund der tiefen Temperatur werden die Xe Atome auf der Oberfläche adsorbiert. Der Effekt auf die Photoemissionsspektren ist in Abb. 3.11 (a) gezeigt. Die hochenergetische Kante stammt von Elektronen am Fermi-niveau, die durch die Anregung von je einem Photon der Energie $h\nu_1 = 1.88$ eV und einem Photon der Energie $h\nu_2 = 3.76$ eV aus der Probe photoemittiert wurden. Die sekundäre Kante hingegen verändert ihre Position durch die Adsorption von Xe aufgrund dessen Elektronegativität. Dies liegt an der Änderung der Austrittsarbeit durch das Xe und kann bestimmt werden zu $\Delta\Phi = 155$ meV. Die Bindungsenergie des Zustands X wird in dieser Messung bestimmt zu $E - E_F = 3.25$ eV. Damit kann festgehalten werden, dass die Adsorption von Xe an der Oberfläche zwar die Austrittsarbeit ändert, jedoch nichts an der Bindungsenergie von Zustand X. Abb. 3.11 (b) zeigt die 2PPE Intensität bei der Energie von Zustand X mit der Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen. Die Relaxationszeit kann wiederum zu 24 ± 6 fs bestimmt werden, unabhängig von der Adsorption von Xe.

Aus der Konstanz der Bindungsenergie und Relaxationszeit unter Physisorption von Xe lässt sich schließen, dass dieser Zustand nicht vor der Oberfläche, sondern an der Grenzfläche von Pb und Si angesiedelt sein muss.

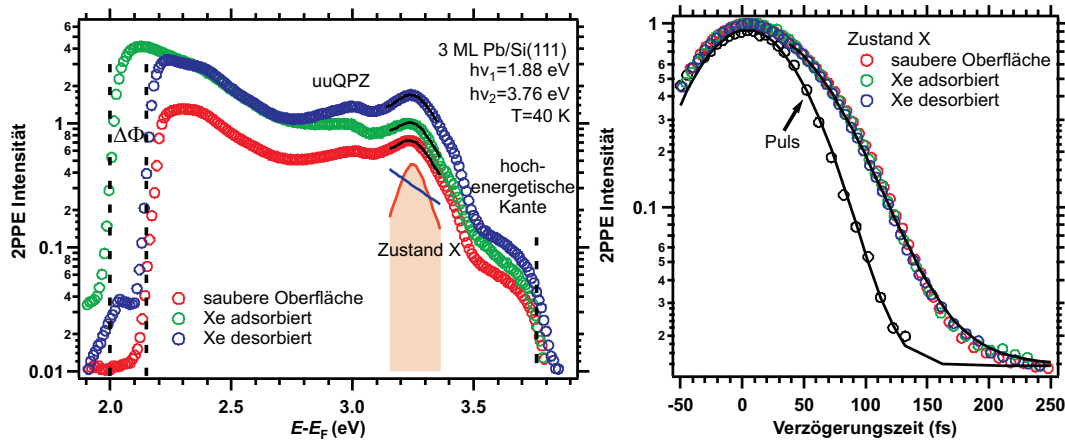


Abbildung 3.11: Links: 2PPE Intensität in Abhängigkeit von der Bindungsenergie $E - E_F$ für 3 ML Pb/Si(111), integriert für eine Verzögerungszeit $-40 \text{ fs} < t < 40 \text{ fs}$ und gemessen unter Verwendung des OPA und des TOF. Spektren für die saubere Pb/Si(111) Oberfläche, eine Oberfläche mit Xe adsorbiert und eine Oberfläche, von der Xe wieder desorbiert wurde, sind gezeigt. Zur besseren Darstellung sind die Spektren durch eine Verschiebung in der Intensität voneinander getrennt. Die Bindungsenergie des Zustands X wird bestimmt durch eine Lorentz Funktion addiert mit einem exponentiellen Untergrund und beträgt für alle drei Spektren $E - E_F = 3.25 \text{ eV}$. Rechts: 2PPE Intensität in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit für den Zustand X ist gezeigt für die selben Messungen, die im linken Graphen gezeigt sind, inklusive der zeitlichen Überlagerung der Laserpulse (Puls). Die Überlagerung der Laserpulse zeigt eine volle Halbwertsbreite von 91 fs. Der Fit der 2PPE Intensität bei Zustand X nach Gl. 2.11 mit einer Exponentialfunktion als Antwortfunktion ergibt eine Relaxationsrate von $24 \pm 6 \text{ fs}$ unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit.

Um ein Verständnis für Grenzflächenzustände herzustellen, wird das Thema an der Darstellung von Zuständen an der Grenzfläche Kristall-Vakuum dargestellt. Abb. 3.12 skizziert die Wellenfunktionen $\Psi(z)$ im Fall eines eindimensionalen Kristallgitters an der Grenzfläche Kristall/Vakuum.

Im ersten Fall ist die Energie E der Wellenfunktion $\Psi(z)$ größer als die Vakuumenergie E_V und $\Psi(z)$ propagiert in Kristall und Vakuum. Im zweiten Fall befindet sich im Kristall eine Bandlücke, sodass es dort keine möglichen Zustände gibt und die Wellenfunktion ist exponentiell gedämpft. Im Vakuum propagiert die Wellenfunktion, da die Energie $E > E_V$ ist. Im dritten Fall ist die Energie der Wellenfunktion kleiner als die Vakuumenergie $E < E_V$ und im Kristall befindet sich eine Bandlücke. Daher bildet sich an der Grenzfläche ein Oberflächenzustand, der in beide Richtungen exponentiell gedämpft ist. Im vierten Fall gibt es im Kristall wieder verfügbare Zustände, allerdings

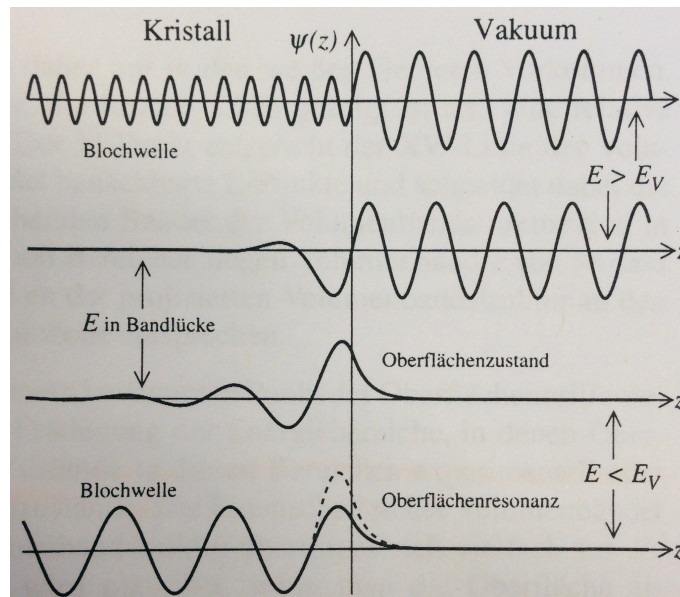


Abbildung 3.12: Anpassung der Wellenfunktionen im Kristallinneren und im Außenraum an der Oberfläche. Aus [Fau13]

ist an der Oberfläche die Wellenfunktion überhöht, weshalb von einer Oberflächenresonanz gesprochen wird.

Somit geben die Bandlücken Bereiche vor, in denen Oberflächenzustände auftreten können, aber auch die chemische Natur des Substrats und eventuelle Adsorbate bestimmen das Vorhandensein und die Eigenschaften von Oberflächenzuständen [Fau13]. Es kann gefolgert werden, dass in Metallen wie Pb die Randbedingungen des Potentials an der Oberfläche bestimmen, ob und wieviele Oberflächenzustände es gibt. Bei Halbleitern wie Si, die vor allem kovalente, gerichtete Bindungen aufweisen, führt eine Schnittfläche zu ungesättigten Bindungen. Durch die Paarung der ungesättigten Bindungen kommt es zur Umordnung von Atomen und zur Rekonstruktion, wie zum Beispiel bei der Si(111) 7×7 Oberfläche. Dies führt wiederum zur Bildung von zahlreichen Oberflächenzuständen. Hier kann sogar die Lokalisierung der Zustände an unterschiedlichen Positionen der Grenzflächenrekonstruktion gezeigt werden (z.B. [Nor86]). Grenzflächenzustände (GZ) sind definiert als erlaubte Energiezustände an der Grenzfläche von zwei Materialien [Goe76]. Aufgrund der hohen Komplexität der Grenzfläche zwischen Pb und Si kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht exakt gesagt werden, wie sich Grenzflächenzustände im System Pb/Si(111) bilden, jedoch kann aufgrund der dargestellten Überlegungen festgehalten werden, dass im untersuchten Bereich von $k_{||}$ eine Dämpfung der Wellenfunktion sowohl im Si, als auch im Pb vorliegt. Dies führt zur Bildung eines Grenzflächenzustandes im System Pb/Si(111).

Zusammenfassung

Die unbesetzte elektronische Bandstruktur von Pb/Si(111) wurde durch winkelabhängige 2PPE Spektroskopie und den Vergleich mit Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie untersucht. Es wurde gezeigt, dass eine Modifikation im Pb, verursacht durch das Substrat, die Bindungsenergie von unbesetzten QPZ um ≈ 1 eV ändern. Obwohl die Änderungen in der Bandkrümmung $E(k_{\parallel})$ weniger ausgeprägt sind, machen beide Effekte deutlich, wie wichtig das Substrat für das Verständnis des Systems ist. Es kann gefolgert werden, dass die Pb $6p_{x,y}$ Zustände direkt mit dem Substrat wechselwirken und damit den Einfluss des Substrats auf QPZ Zustände abgeleitet aus den Pb $6p_z$ Orbitalen vermitteln.

Außerdem ist eine Änderung des Zwischenebenenabstandes verursacht durch das Substrat in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Ein unbesetzter Zustand mit $E - E_F = 3.30$ eV kann als lokalisierter Grenzflächenzustand identifiziert werden.

Kapitel 4

Die substratvermittelte Änderung der Elektron-Phonon Kopplung

Epitaktisch gewachsenes Pb auf Si(111) ist auch ein Modellsystem, um den Einfluss von Strukturverkleinerungen im Nanobereich auf die Kopplung von Elektronen und Phononen zu untersuchen. Photoemissionsspektroskopie an QPZ ist eine etablierte Methode, diese Kopplung zu untersuchen. Üblicherweise werden hierfür He Dampflampen mit Photonenenergien von um die 21 eV verwendet (z.B. [Zha05]). Der Vorteil von Laser-photoemission liegt in der verfügbaren Photonenenergie von 6.0 eV. Durch diese wird eine größere Tiefensensitivität erreicht, wodurch nicht nur der Pb Film, sondern auch die Wechselwirkung mit dem Substrat untersucht werden kann.

In diesem Kapitel wird die Änderung der Linienbreite von besetzten QPZ mit der Temperatur zwischen ~ 30 K und ~ 180 K analysiert und daraus im Rahmen der Debye Näherung die Elektron-Phonon Kopplungskonstante λ für spezifische elektronische Zustände bestimmt. Zum Vergleich werden durch DFT errechnete λ für freistehende Pb Filme gezeigt. Hierdurch bekommen wir Aufschluss über die Rolle des Substrats für die Kopplung. Teile der in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse wurden in [Lig14] veröffentlicht.

4.1 Analyse der Linienbreite

Abb. 4.1 zeigt ein direktes Photoemissionsspektrum aufgenommen mit einer Photonenenergie von $h\nu = 6.0$ eV bei 5 ML Pb/Si(111). Die Beiträge zu dieser Signatur können zerlegt werden in einen Untergrund multipliziert mit der Fermi Verteilung (gestrichelte Linie), und ein Lorentz Profil (gefüllter Bereich, nur gezeigt für die niedrigste Temperatur, siehe Kap. 2.2.1). Γ repräsentiert die Linienbreite des Lorentzprofils. Die

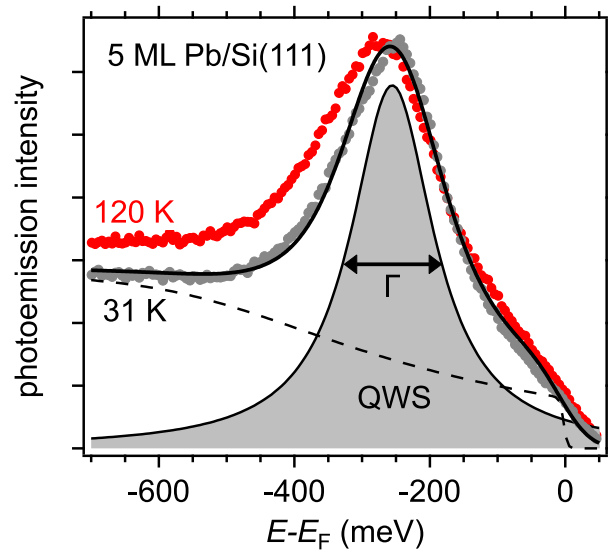


Abbildung 4.1: Laser Photoemissionsspektrum in Emission senkrecht zur Oberfläche ($\vec{k} = \vec{\Gamma} \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) für einen 5 ML Pb Film auf Si(111) bei zwei verschiedenen Temperaturen. Der gefüllte Bereich repräsentiert den Beitrag des hbQPZ zum Spektrum, die gestrichelte Linie den Untergrund inkl. der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion. Die eingeschränkte Energieauflösung führt zu einem erkennbaren spektralen Gewicht über dem Fermi Niveau. Eine schematische Bandstruktur ist gezeigt in Abb. 4.4. Aus [Lig14].

Abbildung zeigt auch zur Veranschaulichung der Temperaturabhängigkeit den Unterschied der Linienbreite des hbQPZ bei 31 K und bei 120 K.

Abb. 4.2 zeigt die aus den Photoemissionsspektren evaluierte Linienbreite für 5 ML Pb/Si(111), $30 \text{ K} < T < 180 \text{ K}$ und zwei aufeinander folgende Temperaturzyklen. Wie durch die Matthiessensche Regel (Gl. 2.21) beschrieben, lassen sich die Beiträge zur Linienbreite separieren in Elektron-Elektron, Elektron-Phonon und Elektron-Defekt Streuung. Elektronentransfer vom Pb in das Substrat kann hier als Beitrag vernachlässigt werden, da wir nur Zustände innerhalb der Bandlücke des Si betrachten. Die Separation dieser Streubeiträge gibt Aufschluss über die Stärke der jeweiligen Streumechanismen. Wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, gehorcht die Abhängigkeit der e-e Streuung von der Energie der dreidimensionalen Fermiflüssigkeit [Kir10]. Für den hbQPZ bei 5 ML Pb/Si(111) beträgt der Beitrag zur Linienbreite daher $\Gamma_{ee} = 1.9 \text{ meV}$. Die Temperaturabhängigkeit dieses Streubeitrages ist für Temperaturen weit unter der Fermitemperatur vernachlässigbar. Unter der Annahme, dass der Elektron-Defekt Streubeitrag konstant ist, wird es somit möglich den Beitrag der e-ph Streuung durch die temperaturabhängige Messung der Linienbreite zu quantifizieren.

Um das Verhalten der temperaturbedingten Änderung der Linienbreite zu bestimmen,

wird Gl. 2.22 mit Hilfe der Debye Näherung für die Eliashberg Funktion vereinfacht zu:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{e-ph}}(E_B, T) &= 2\pi\lambda_{E_B} \int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon \left\{ \frac{\epsilon^2}{\hbar^2\omega_D^2} \left(1 - f(E_B - \epsilon, T) + 2n(\epsilon, T) + f(E_B + \epsilon, T) \right) \right\} \\ &= \lambda_{E_B} \Gamma_{\text{phon}}(E_B, T).\end{aligned}\tag{4.1}$$

Da sowohl die Fermi Verteilung f , als auch die Bose Verteilung n jeweils von der Temperatur abhängen, ergibt sich daraus die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite. Es wird über die Verfügbarkeit der elektronischen und phononischen Zustände bis zur maximalen Phononenfrequenz ω_D integriert, die definiert ist durch die Debye Temperatur von $T_D = 95$ K für Pb. Die einheitenlose Konstante λ_{E_B} ist die Elektron-Phonon Kopplungskonstante, die ein Maß für die Stärke der temperaturbedingten Linienbreitenänderung ist. Da das Experiment durch die Einschränkung auf eine Bindungsenergie des QPZ energie- und damit impuls aufgelöst ist, wird die Differenzierung der Elektron-Phonon Kopplung in Abhängigkeit von der Bindungsenergie E_B notwendig.

Damit kann die temperaturabhängige Gesamtliniensbreite, dargestellt in Abb. 4.2, beschrieben werden durch Gl. 4.1 und einem Versatz aufgrund der Elektron-Defekt Streuung und Elektron Elektron Streuung:

$$\Gamma(E_B, T) = \Gamma_{\text{e-e}}(E_B) + \Gamma_{\text{e-df}}(E_B) + \lambda_{E_B} \Gamma_{\text{phon}}(E_B, T)\tag{4.2}$$

Wie vorhergesagt, steigt die Linienbreite in Abb. 4.2 mit der Temperatur. Es gibt jedoch für den ersten Temperaturzyklus $T \gtrsim 130$ K einen Bereich, in dem die Daten nicht durch die Änderung der e-ph Streurrate mit T beschrieben werden können. In diesem Temperaturbereich sinkt die Linienbreite mit steigender Temperatur irreversibel. Diese Abweichung kann auf eine temperaturbedingte Änderung der Streuung an Defekten zurückgeführt werden, die für $T \lesssim 130$ K als temperaturunabhängig angenommen wird (siehe Kapitel A.2). Die Änderung von $\Gamma_{\text{e-df}}$ führt also zu einem Versatz in der Energie nach dem Durchlaufen des ersten Heizzyklus in Abb. 4.2. Mit dem Abkühlen der Probe verringert sich die Linienbreite mit gleichem Gradienten wie beim Heizen der Probe. Ein zweites Durchlaufen dieses Zyklus weist ein ähnliches Verhalten auf, jedoch mit verschwindenden Abweichungen für $\Gamma_{\text{e-df}}$ im Bereich von $T \gtrsim 130$ K. Diese Ergebnisse gleichen sich für alle untersuchten Schichtdicken.

Die Steigung von $\Gamma(T)$ wird anhand Gl. 4.1 bei steigender und sinkender Temperatur gesondert analysiert, wobei der Temperaturbereich in dem die Linienbreite mit steigender Temperatur sinkt vernachlässigt wird. Durch numerische Berechnung und

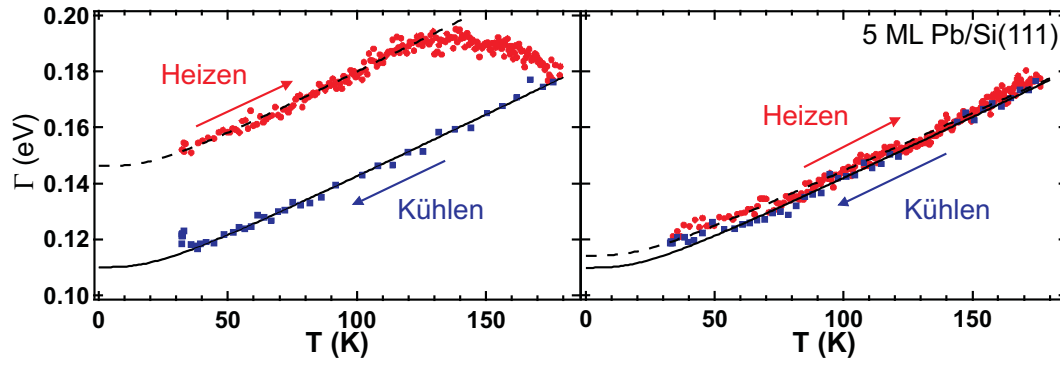


Abbildung 4.2: Temperaturabhängige Linienbreite des hbQPZ aus Photoemissionsmessungen für 5 ML Pb/Si(111) und zwei Temperaturzyklen. Die gestrichelten und durchgezogenen Linien zeigen numerische Lösungen der Gl. 2.22 und 2.23 für jeweils Heizen und Kühlen aus der Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung für den jeweiligen Heiz- und Kühlvorgang.

Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung wird die Elektron-Phonon Kopplungskonstante über Gl. 4.1 ermittelt. Tabelle 4.1 fasst die gemittelten Ergebnisse für verschiedene Schichtdicken zusammen.

Diese Ergebnisse für die Kopplung der Elektronen mit den Phononen unterscheiden

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Linienbreitenanalyse der Photoemissionsspektren. Γ_{e-e} wurde berechnet im Rahmen der Theorie der Fermiflüssigkeit aus [Kir10]. E_B und Γ_{e-df} repräsentieren jeweils die Bindungsenergie und den Anteil aus Streuung an Defekten. Die Elektron-Phonon Kopplungsparameter $\bar{\lambda}$ wurden gemittelt über zwei Temperaturzyklen. Aus [Lig14].

Θ (ML)	E_B (meV)	Γ_{e-e} (meV)	Γ_{e-df} (meV)	$\bar{\lambda}(E_B, \bar{\Gamma})$
5	250 ± 5	1.9	108 ± 6	0.83 ± 0.09
7	155 ± 5	0.7	115 ± 8	0.76 ± 0.15
12	220 ± 4	1.5	93 ± 20	0.97 ± 0.48

sich von den Werten für Blei Einkristalle ($\lambda = 1.1 - 1.7$), die sich auf Messungen gemittelt über den Impulsraum beschränken [Gri76]. Um diese Abweichungen besser verstehen zu können, vergleichen wir die Ergebnisse mit DFT Rechnungen im nächsten Abschnitt.

4.2 Dichtefunktionaltheorie Rechnungen

Zur Berechnung der Kopplung von Elektronen und Phononen werden Simulationen mittels Dichtefunktionaltheorie gemacht. Die Details dieser Simulation wurden schon in Kap. 3.1.3 beschrieben und werden in [Hei99, Mey90, Bar01, Hei10, Lig14] ausführlich behandelt. Die experimentellen Daten werden mit zwei Modellrechnungen verglichen: ein Modell freistehender Pb Schichten (im folgenden abgekürzt: frei) und ein zweites Modell freistehender Pb Schichten festgehalten auf einer Seite (im folgenden abgekürzt: starr), um ein starres Substrat zu simulieren¹. Der Vorteil dieser Simulation ist, dass die Kopplung zwischen Elektronen und Phononen in beiden Fällen nicht nur gemittelt über E_F bestimmt werden kann, sondern zustandsspezifisch. Damit kann wiederum die energieabhängige Konstante der Elektron-Phonon Kopplung $\lambda(E_B)$ berechnet werden [All69]. $\lambda(E_F)$ für Pb(111) Schichten mit einer Dicke von vier bis zehn ML ist gezeigt in Abb. 4.3. Alle Ergebnisse für das Modell beinhalten die Spin-Bahn Kopplung.

Diese Modelle beschreiben die korrekte Kopplungskonstante zwischen Elektronen und Phononen für einen Pb(111) Kristall, wie in Abb. 4.3 zu sehen ist. Denn für beide Modelle konvergiert $\lambda(E_F)^{\text{frei/starr}}$ mit steigender Schichtdicke zum Einkristallwert von $\lambda(E_F)^{\text{Volumeneinkristall}} = 1.56$ [Hei10], der mit dem experimentellen Wert von 1.55 [Dyn75] gut übereinstimmt.

Zusätzlich wird in Abb. 4.3 der theoretische Wert von $\lambda(E_{\text{hbQPZ}})$ für den hbQPZ gezeigt, der direkt mit dem gemessenen Wert verglichen werden kann. Da mit steigender Schichtdicke die Bindungsenergie der QPZ stark oszilliert, ist der Wert von $\lambda(E_{\text{hbQPZ}})$ für die ungeradzahlige Anzahl ML näher an $\lambda(E_F)$, da für diese Bedeckungen der hbQPZ energetisch näher am Fermi Niveau E_F liegt.

Die Werte für $\lambda(E_{\text{hbQPZ}})^{\text{starr}}$ bei 5 und 7 ML sind größer als die experimentell gemessenen $\lambda(E_{\text{hbQPZ}})^{\text{exp}}$ eines Pb(111) Films, welcher auf Si(111) aufgewachsen wurde. Die Annahme eines starren Substrates führt allerdings zu kleineren Werten von λ , wodurch der Einfluss des Substrates auf die Kopplung von Elektronen und Phononen im Pb(111) Film und der Trend zu geringeren Werten für λ teilweise erklärt werden kann. Daher kann daraus abgeleitet werden, dass die Veränderungen der Gitterkonstante in Wachstumsrichtung tatsächlich die Kopplung von Elektronen und Phononen modifiziert (wie von Zhang et al [Zha05] vorgeschlagen). Allerdings ist die Änderung des Zwischenebenenabstands nicht die alleinige Ursache für die Verringerung von λ .

Folglich wird die Abweichung zwischen theoretischem und experimentellen Wert von

¹Dadurch ändert sich auch der Zwischenlagenabstand, siehe Tab. 3.1. Die beiden Simulationen wurden bereits ausführlich in Kap. 3.1.3 beschrieben.

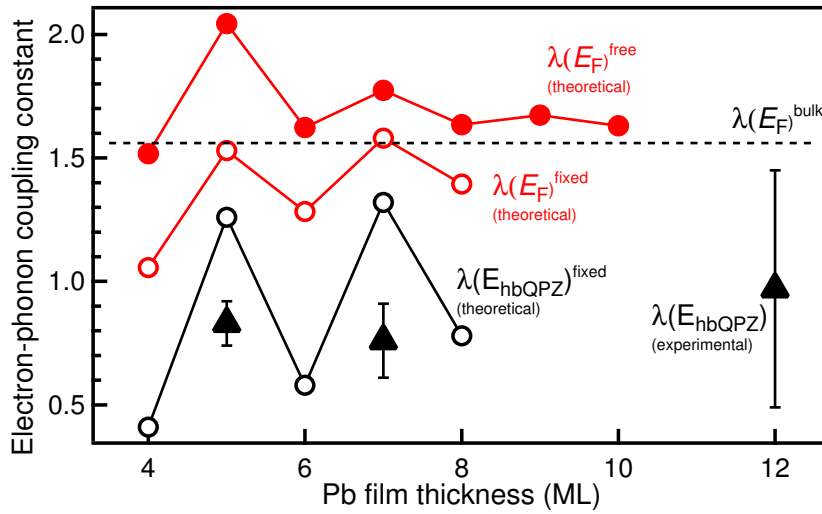


Abbildung 4.3: Elektron-Phonon Kopplungsstärke $\lambda(E_F)$ gemittelt über den Elektronenimpuls am Fermi Niveau in Bezug zur Pb Schichtdicke. Gefüllte und leere Kreise repräsentieren λ jeweils aus Simulationen freistehender Pb Schichten und Pb Schichten mit Atomen festgehalten auf einer Seite. $\lambda(E_{\text{hbQPZ}})$ für den hbQPZ ist aus der Simulation einseitig festgehaltener Schichten (offene Schwarze Kreise). Alle Simulationen sind mit Spin-Orbit Kopplung. Zum Vergleich sind die experimentellen Werte eingetragen (Dreiecke). Aus [Lig14].

$\lambda(E_{\text{hbQPZ}})$ durch die Wirkung des Si Substrates auf die Kristall- und elektronische Struktur der Pb Schicht verursacht. Diese Wirkung wird nicht von den DFT Rechnungen berücksichtigt. Die bloße Annahme eines starren Substrates ermöglicht es allerdings nicht, die genaue Stärke der Kopplung von Elektronen und Phononen in Pb(111) Filmen auf Si(111) zu reproduzieren. Um den Einfluss des Si(111) Substrates auf die Kristall- und elektronische Struktur zu simulieren, müsste ein kombiniertes Film-Substrat System verwendet werden. Ein Pb(111) Lagensystem als unabhängiges Quantenpotential-System reicht hierfür nicht aus. Da allerdings die Gitter von Pb und Si inkommensurabel sind, ist es eine schwierige Herausforderung, die Elektron-Phonon Wechselwirkung in solch komplexen Systemen mit Hilfe von *ab initio* Ansätzen zu berechnen (vgl. auch Kap. 3.1.3).

4.3 Analyse der Streubeiträge zur Elektron-Phonon Kopplung

Der Einfluss des Si Substrates auf die elektronische Struktur des Pb Films wurde in vielen experimentellen Arbeiten bestätigt ([Zha05, Dil07, Liu08]). Das Si Substrat wird ein integraler Bestandteil des Pb/Si(111) Quantensystems, das die elektronische Struktur in der Nähe des Fermi Niveaus und die elektronischen Transporteigenschaften beeinflussen kann. Dies geschieht aufgrund der Streuung durch die Inkommensurabilität der Gitterkonstanten an der Grenzfläche [Liu08].

Eine mögliche Erklärung könnte die Veränderung des Orbitalcharakters der QPZ durch das Substrat sein. Die QPZ bei $\bar{\Gamma}$ besitzen p_z Symmetrie. Eine Analyse, welche elektronischen Zustände zu $\lambda(E_{\text{hbQPZ}})$ beitragen, zeigt, dass die Zustände mit p_z Symmetrie dominieren. In Abb. 4.4 ist die berechnete Oberflächenbandstruktur eines 5 ML Pb(111) Films dargestellt. Bänder mit überwiegender p_z Symmetrie sind durch durchgezogene Linien dargestellt. Mit den Pfeilen werden elektronische Übergänge veranschaulicht, die hauptsächlich zu $\lambda(E_{\text{hbQPZ}})$ beitragen. Die Streuung in elektronische Zustände der Symmetrie parallel zur Oberfläche (p_x, p_y) ist hingegen vernachlässigbar aufgrund des abweichenden Orbitalcharakters von Anfangs- und Endzuständen. Somit sind die zwei hauptsächlichen Streukanäle für Elektron-Phonon Streuung Intrabandstreuung und Interbandstreuung in Zielzustände von p_z Charakter mit großem Impuls parallel zur Oberfläche.

Der Beitrag von beiden Streukanälen beträgt bis zu 70 % des $\lambda(E_{\text{hbQPZ}})$ Wertes. Eine Änderung der elektronischen Zustände inklusive der Symmetrie (und Annahme von teilweise p_x und p_y Charakter), induziert durch das zugrunde liegende Si(111) Substrat, könnte die Stärke der Interbandstreuung reduzieren und auf diese Weise zu der verringerten Elektron-Phonon Wechselwirkung führen. Wie in Kap. 3 gezeigt wurde, bewirkt die Kopplung an das Substrat gerade diese Änderung der Symmetrie, sodass Streukanäle in Bänder mit p_z Symmetrie reduziert werden. Daraus lässt sich folgern, dass die Grenzflächenbildung zwischen Pb und Si maßgeblich verantwortlich ist für die Reduktion der Elektron-Phonon Kopplung. Auch eine Änderung der Schwingungseigenschaften selbst könnte durch das Substrat verursacht werden, was jedoch außerhalb der Zielsetzung dieser Arbeit liegt.

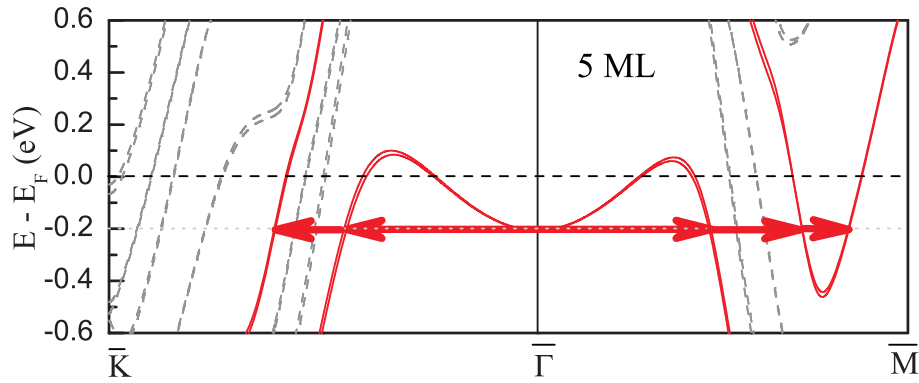


Abbildung 4.4: Elektronische Bandstruktur eines 5 ML Pb(111) Films parallel zur Oberfläche. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Bänder mit überwiegend p_z Symmetrie (in der Nähe der QPZ Energie). Die Pfeile markieren elektronische Übergänge, die hauptsächlich zu $\lambda(E_{\text{hbQPZ}})$ beitragen. Aus [Lig14].

Zusammenfassung

Die Elektron-Phonon Kopplungskonstanten von Pb/Si(111) wurden für verschiedene Schichtdicken gemessen und mit DFT Rechnungen frei stehender und senkrecht zur Oberfläche starr verspannter Filme verglichen. Signifikante Unterschiede können gefunden werden für Pb Lagen von bis zu 12 ML Dicke, die der Modifikation der Schwingungs- und elektronischen Eigenschaften durch Si(111) zugeschrieben werden. Keine bedeutenden Effekte durch die räumliche Begrenzung wurden gefunden, da der Wert von λ für dünne Schichten mit steigender Schichtdicke zum Einkristallwert konvergiert. Daraus folgt, dass diese besondere Struktur als kombiniertes Film-Substrat System verstanden werden muss. Ein ähnliches Verhalten kann in anderen nanostrukturierten Materialien erwartet werden, das an die makroskopische Umgebung koppelt.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Ist die Größenordnung einer dünnen metallischen Schicht vergleichbar mit der de-Broglie Wellenlänge eines Elektrons, treten aufgrund quantenmechanischer Effekte neue physikalische Eigenschaften auf. Beispiele hierfür sind das bevorzugte Wachstum von elektronisch stabilisierten Schichtdicken [Hup01] oder Oszillationen in der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke [Jal92]. Die vorliegende Arbeit untersucht den Einfluss des Substrats auf die quantenmechanischen Eigenschaften einer dünnen Schicht am System Pb/Si(111). Dafür wird die elektronische Struktur und Dynamik von Pb/Si(111) mittels femtosekunden zeit- und impuls aufgelöste Laser Photoemissionsspektroskopie und Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie für freistehende Pb Filme jeweils in der Nähe des Brillouin Zonen Zentrums in Richtung $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$ analysiert.

Die unbesetzte elektronische Bandstruktur der Quantenpotenzial Zustände (QPZ) zeigt im Vergleich zur Modellrechnung eine substratverursachte Änderung der Bindungsenergie von ≈ 1 eV. Die Modifikation der Dispersion zeigt darüberhinaus, dass eine Mischung von $6p_z$ und $6p_{x,y}$ abgeleiteten Bändern näher an $\bar{\Gamma}$ auftritt als bei freistehenden Filmen. Daraus kann gefolgert werden, dass aus $6p_z$ Orbitalen abgeleitete QPZ durch $6p_{x,y}$ Orbitale beeinflusst werden, die direkt mit den Si Zuständen wechselwirken. Eine substratvermittelte Änderung des Zwischenebenenabstands in Pb wird nachgewiesen, kann jedoch nicht als die alleinige Ursache betrachtet werden. Die Identifikation eines unbesetzten lokalisierten Grenzflächenzustands hebt die Bedeutung der Grenzfläche für das System Pb/Si(111) hervor.

Ergänzend legt der gleichzeitige Zerfall und Aufbau der Population benachbarter QPZ-Bänder einen Interbandstreuungsprozess von einem energetisch höheren in ein energetisch niedrigeres Band nahe. Da die Relaxationszeiten für diese, aus $6p_z$ Orbitalen abgeleiteten, nicht-dispergierenden QPZ mit $k_{||}$ konstant sind, kann eine Wechselwir-

kung mit dispergierenden Si Bändern für diese QPZ ausgeschlossen werden.

Außerdem wird gezeigt, dass eine Messung der Elektron-Phonon Kopplungskonstante $\lambda(E)$ der Pb Schicht durch Laser-Photoemission innerhalb der Si Bandlücke möglich ist. Die Untersuchung macht zudem deutlich, dass eine Abhängigkeit von λ von der Bindungsenergie des jeweiligen Zustandes in der Analyse berücksichtigt werden muss. Durch einen Vergleich mit der berechneten Elektron Phonon Streuung für freistehende Pb Filme im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zeigt sich, dass weder eine Begrenzung der elektronischen Wellenfunktion noch eine strukturelle Veränderung der Pb Schicht, sondern der Einfluss des Substrats auf die elektronische und vibronische Struktur der dünnen Schicht für eine Reduktion von λ verantwortlich ist.

Dies verdeutlicht die Bedeutung der Grenzfläche zwischen Film und Substrat in der Erforschung von Dünnschichtsystemen. Diese Arbeit präsentiert die Quantifizierung der Kopplungsstärke von Elektronen und Phononen und die Untersuchung der orbitalen Struktur einer verdeckten Grenzfläche mittels Laser-Photoemission, wodurch diese Methode ihre Leistungsfähigkeit in der Untersuchung kombinierter Schichtsysteme beweist.

5.1 Ausblick

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse dieser Arbeit erschließt sich für zukünftige zeit- und impuls aufgelöste Untersuchungen die Notwendigkeit, die Erforschung von quantenmechanischen Größeneffekten durch die gezielte Berücksichtigung von Grenzflächenstrukturen und durch die Präparation von Schichtsystemen voranzubringen. Die Präparation alternativer Elementkombinationen in Schichtgeometrie stellt dabei im Allgemeinen eine Herausforderung dar. Denn bei der Kombination unterschiedlicher Elemente können auch Effekte auftreten, dessen Ursachen noch unverstanden sind. Beispielsweise zeigen Experimente mit Cu, aufgebracht auf Pb terminiertem Si(111), dass das erzeugte Schichtsystem nicht temperaturstabil ist [Shu13], sondern es zu Clusterbildung in Form von Kupfersilizid kommt. Ein weiterer Effekt wird bei der Adsorption von C_{60} Atomen beobachtet, die ein Wegschleudern von Pb Atomen aus Pb terminiertem Si(111) bewirken und so die Präparation eines Schichtsystems verhindern [Mat13].

Auf der anderen Seite belegt die Deposition von Pb Schichten auf Bi terminiertem Si(111) die Erfolgsaussichten zur Kontrolle elektronischer Eigenschaften von metallischen Filmen. Die effektive Masse der Elektronen lässt sich hier im Vergleich zum Dünnschichtsystem Pb/Si(111) durch die Bi Zwischenschicht reduzieren [Slo11b]. Auch die

gezielte Manipulation der Spin-Bahn Kopplung wird nachgewiesen für Pb Filme auf Ag und Bi terminiertem Si(111) im Vergleich zu der Adsorption von Pb direkt auf Si(111) [Slo11a]. Folglich ermöglicht die Kombination verschiedener Elemente in geschichteten Systemen die gezielte Kontrolle über deren elektronische Eigenschaften.

Ein aussichtsreicher Kandidat für die weitere Erforschung der Abhängigkeit der e-ph Kopplung von der Schichtdicke durch Laser Photoemission ist das Substrat SiC(0001). Dessen große Bandlücke erstreckt sich einige eV über und unter dem Fermi Niveau, wodurch die Untersuchung der e-ph Kopplungskonstante für eine größere Anzahl QPZ ermöglicht wird [For98, Emt06]. Für dünne Pb Schichten auf Cu(111) wurde eine Vergrößerung der Kopplungsstärke für bestimmte Schichtdicken bestätigt, falls sich unbesetzte Quantenpotenzial Zustände energetisch in der Nähe des Fermi Niveaus befinden [Sch15]. Wird ein ähnlicher Mechanismus für Pb Schichten auf SiC(0001) entdeckt, kann somit eine Steigerung von T_C in einem konventionellen Supraleiter durch die Verwendung geschichteter Strukturen mit Quantenpotenzial Zuständen geeigneter Energie erreicht werden.

Anhang A

Anhang

A.1 Fehlerbetrachtung für die Bindungsenergie

Der Fehler bei der Messung der Bindungsenergie, der durch den experimentellen Aufbau und den Fit der spektralen Signatur und der Fermikante als Referenz gemacht wird, besteht aus folgenden Komponenten:

- Fehler durch manuelle Winkeleinstellung der Probe ($\pm 1^\circ$),
- Fehler durch Änderung der Laserposition auf der Probe (winkelabhängig, max. ≈ 5 meV),
- Fehler durch Öffnungswinkel des Flugzeitspektrometers (vernachlässigbar),
- Fit des Maximums einer spektralen Signatur (± 7 meV) und
- Fit der Fermikante im Spektrum (± 3 meV).

Damit ergibt sich ein winkelabhängiger Fehler für die Bindungsenergie von maximal 15 meV und ein Fehler in der Bestimmung von $k_{||}$ von maximal $\pm 0.015 \text{ \AA}^{-1}$. Im folgenden werden die Fehlerquellen jeweils erklärt und deren Größe hergeleitet.

Winkeleinstellung der Probe

Da der Azimuthwinkel der Probe nach einer Skala mit Strichen vom Minimalabstand 2° manuell eingestellt wird, ergibt sich ein Fehler von $\pm 1^\circ$. Durch Gl. 2.10 ergibt sich dadurch ein Fehler in der Bestimmung von $k_{||}$ in Abhängigkeit von E_{kin} und α :

$$k_{||}^{\text{Err}}(E_{\text{kin}}, \alpha) = \frac{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}}{\hbar} (\sin(\alpha + 1^\circ) - \sin(\alpha)). \quad (\text{A.1})$$

Für eine kinetische Energie $E_{\text{kin}} = 3 \text{ eV}$ und $\alpha = 0^\circ$ ergibt sich dadurch ein Maximalfehler für die Messungen von $\approx 0.015 \text{ \AA}^{-1}$.

Laserposition auf der Probe

Wie in Abb. A.1 zu sehen, ändert sich die Position des Laserpulses mit der Drehung der Probe, wenn sich das Spektrometer nicht vor dem Pivotpunkt der Probe befindet. Es ergibt sich einerseits eine Verschiebung der Laserposition um

$$x = d \cdot \tan \alpha \frac{\sin 45^\circ}{\sin (45^\circ + \alpha)} \quad (\text{A.2})$$

und eine Verschiebung der TOF Sicht auf die Probe in die Gegenrichtung um

$$d' - d = d \cdot \left(\frac{1}{\cos \alpha} - 1 \right). \quad (\text{A.3})$$

Da dies für große Abstände zum Pivotpunkt d zu einem kompletten Verlust des Photoemissionssignals führt, können nur Messungen mit etwa $d < 2 \text{ mm}$ mit hohem Winkel verwendet werden. Bei den verwendeten Ergebnissen ist jedoch eine kleine Verschiebung der untersuchten Probenregion unvermeidbar. Die elektronische Struktur an verschiedenen Positionen der Probe verändert sich leicht durch schwache Fluktuationen in der Defektdichte. Um diesen Effekt abschätzen zu können, wurde für 5 ML die Bindungsenergie des obQPZ in Abhängigkeit der lateralen Position bestimmt. Abb. A.2 zeigt zwei Photoemissionsspektren, jeweils von der Schichtdicke 5 ML Pb auf Si(111) und mit der Probe verschoben um 1.5 mm in Richtung größerer Bedeckung. Die Bindungsenergie wurde jeweils bestimmt nach der in Kap. 3.1.1 beschriebenen Methode. Abb. A.2 zeigt auch die Ergebnisse des Fits, durch die die Änderung der Bindungsenergie mit maximal 16 meV/mm abgeschätzt wird. Durch diese Überlegungen kann der Fehler durch

$$E_{\text{Err}}^{\text{Pos}} = d \cdot \left(\left(\frac{1}{\cos \alpha} - 1 \right) + \tan \alpha \frac{\sin 45^\circ}{\sin (45^\circ + \alpha)} \right) \cdot 16 \frac{\text{meV}}{\text{mm}} \quad (\text{A.4})$$

abgeschätzt werden und liegt für alle Messungen maximal im Bereich $\approx 5 \text{ meV}$.

Öffnungswinkel des TOF

Der Öffnungswinkel des TOF Spektrometers beträgt 7.2° . Dadurch werden vom Detektor auch Elektronen von $\pm 3.6^\circ$ und damit von $k_{\parallel} \neq 0 \text{ \AA}^{-1}$ detektiert, wenn das Spektrometer normal zur Probe steht ($\alpha = 0^\circ$). Für die Zuordnung der Bindungsenergie zu einem k_{\parallel} ist dies nicht von Bedeutung, da durch die Symmetrie um $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ lediglich der Zustand verbreitert wird. Allerdings ergibt sich für Winkel $\alpha \neq 0^\circ$ eine

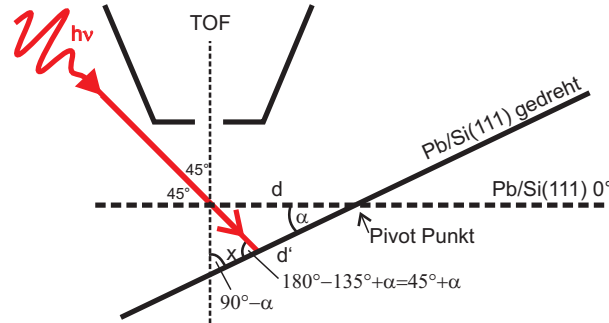


Abbildung A.1: Draufsicht auf Probe, Laser und TOF Spektrometer zur Veranschaulichung der geometrischen Gegebenheiten. Wird die Probe um den Winkel α gedreht, verschiebt sich die Laserposition um x und die TOF Sicht um $d' - d$.

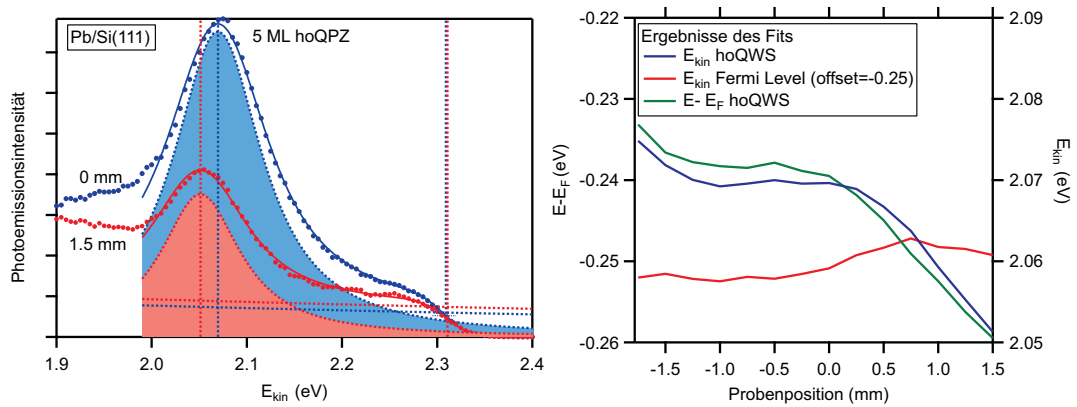


Abbildung A.2: Links: Photoemissionsspektren jeweils von 5 ML Pb/Si(111) (blau) und von einem Punkt der Probe um 1.5 mm in Richtung größerer Schichtdicke entlang der längeren Seite des Si Wafers (rot) verschoben (siehe Abb. 2.15 und 2.12). Die Fitkomponenten sind jeweils gezeigt nach Gl. 2.9. Rechts: Ergebnis des Fits für die Photoemissionsspektren an unterschiedlichen Positionen der Probe für den hoQWS 5 ML Pb/Si(111) und die Fermi Energie.

Verschiebung des Intensitätsmaximums in Abhängigkeit von $k_{||}$, da $k_{||} \propto \sin \alpha$ (Gl. 2.10). Da die Zustände, die wir in dieser Arbeit betrachten jedoch eine sehr flache Dispersion aufweisen, ist dieser systematische Fehler vernachlässigbar.

Fit des Maximums einer spektralen Signatur

Der Fit des Maximums einer spektralen Signatur und damit der kinetischen Energie eines unbesetzten QPZ erfolgt nach Gl. 2.9 durch den Fit einer Lorentz Funktion mit exponentiellem Untergrund, gefaltet mit der Gaußschen Funktion für die Laserbandbreite. Der durch die Fitroutine abgeschätzte Fehler aus statistischen Schwankungen ist aufgrund der guten Statistik vernachlässigbar. Dabei kann leicht übersehen werden, dass durch die Wahl der Fitregion und der Anfangsbedingungen weitere Unsicherheiten hinzukommen.

Um diesen Effekt abschätzen zu können, wird für 5 ML Pb/Si(111) die Signatur des uuQPZ+1 mit verschiedenen Fitregionen gefittet und die Streuung des sich ergebenden Maximalwertes ermittelt (siehe Abb. A.3). Die Wahl der Fitregionen wurde hierbei auf für das Auge sinnvolle Bereiche um den QPZ beschränkt und vier Fitregionen mit einer Breite von 100 meV bis 400 meV ausgewertet. Da dieser QPZ für diesen Winkel eines der geringsten Signal zu Untergrund Verhältnisse von 39% zusammen mit einer hohen Linienbreite von 0.43 eV aufgrund der hohen Bindungsenergie aufweist, wird dadurch eine obere Abschätzung dieses Fehlers erreicht. Durch die Standardabweichung der so errechneten Maxima ergibt sich ein zusätzlicher Fehler von ± 7 meV.

Fit Fermikante

Da die Umrechnung von der kinetischen zur Bindungsenergie im Photoemissionsspektrum über die Fermikante als Referenz geschieht (siehe Abb. 2.2.2), ergibt sich auch durch diesen Fit eine weitere Fehlerquelle. Abb. A.4 zeigt die zwei verwendeten Fitmethoden für die Fermikante. Falls eine Signatur in der Nähe der Fermikante auftritt, kann diese mit einem Lorentz gefittet werden, der an der Fermikante durch die Fermifunktion abgeschnitten wird (orange). Im Falle von 5 ML Pb/Si(111), kann die Signatur als obQPZ mit einer Bindungsenergie von $E - E_F = -0.27$ eV identifiziert werden. Da meistens jedoch eine solche Signatur fehlt, wird die Fermikante durch einen exponentiellen Untergrund bestimmt, der durch eine Fermifunktion abgeschnitten wird (grün). Um die Verbreiterung durch die gegebene Auflösung mit einzubeziehen wird die Funktion in beiden Fällen mit einer Gaußfunktion gefaltet (siehe Gl. 2.9). Der Fit der Gaußfunktion ergibt hier eine Breite von 73 meV, die aus der Auflösung des TOF

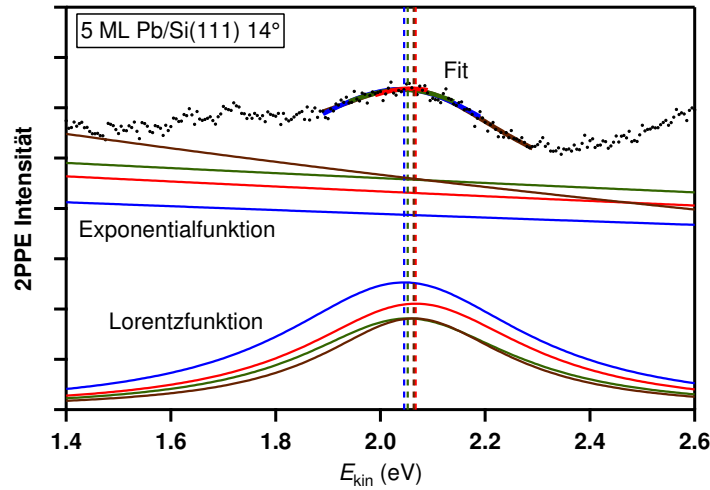


Abbildung A.3: Fehleranalyse für Bestimmung der Maximalposition des uu-QPZ+1 in 5 ML Pb/Si(111). Für 4 unterschiedliche Regionen wurde ein Fit durchgeführt, zusammengesetzt aus Lorentzfunktion plus exponentiellem Untergrund, gefaltet mit einer Gaußfunktion. Aus der Standardabweichung der Maximalposition wird der Fehler des Fits errechnet.

von 25 meV für $E_{\text{kin}} = 3$ eV [Gah04] und der spektralen Breite der beiden Laserpulse von jeweils 48 meV zusammengesetzt ist (siehe Kap. 2.7).

Um wiederum den Fehler abzuschätzen, der durch die Wahl der Fitregion auftritt, wird für unterschiedliche Regionen der Wert der Fermikante, wie in der Abschätzung des Fehlers der kinetischen Energie einer spektralen Signatur beschrieben, getrennt jeweils für einen Fit mit Exponentialfunktion und Lorentzfunktion als Untergrund ermittelt. Durch die Standardabweichung der Ergebnisse ergibt sich ein Fehler von ± 3 meV.

A.2 Defektausheilung für $T \gtrsim 130$ K

In diesem Abschnitt wird die irreversible Änderung der Streuung an Defekten für $T \gtrsim 130$ K, die in Kap. 4 kurz angesprochen wurden, näher diskutiert (siehe Abb. 4.2). Diese Änderung ist irreversibel, d.h. bei wiederholtem Durchfahren dieses Temperaturbereichs gibt es einen Sättigungswert für Γ_{e-df} unter den die Linienbreite nicht weiter sinkt. Diese Sättigung tritt nach 1-2 Heiz/Kühlzyklen für alle Proben auf.

Durch die Größe dieser Änderungen (20-30 % der Gesamtlinienbreite) können Modifikationen im e-e Streubeitrag ($\Gamma_{e-e} = 4 - 6$ meV, [Kir10]) als mögliche Erklärung ausgeschlossen werden. Da bei solch niedrigen Temperaturen auch Änderungen der Streubeiträge durch Modifikation des Si Substrats ausgeschlossen werden können und

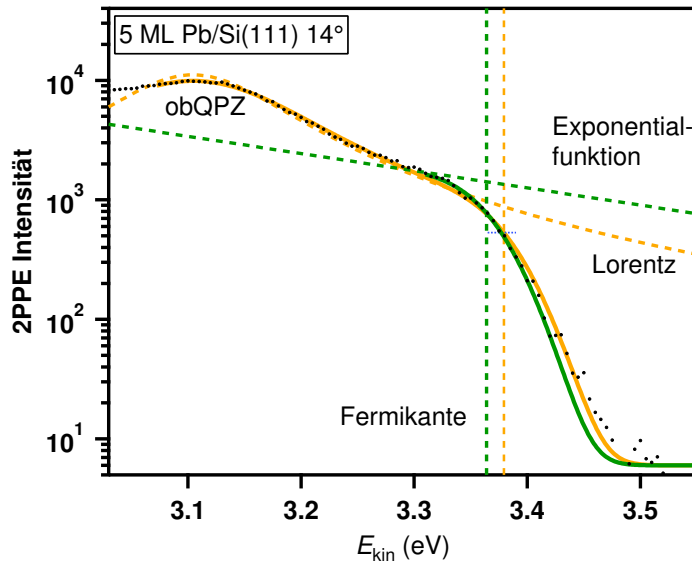


Abbildung A.4: Zwei Beispiele, die Position der Fermikante zu bestimmen: Lorentzfunktion (orange) oder Exponentialfunktion (grün), jeweils multipliziert mit der Fermifunktion und gefaltet mit einer Gaußfunktion (siehe auch 2.9). Aufgrund fehlender Information über die exakte Beschaffenheit des Spektrums, ergibt sich durch die Wahl unterschiedlicher Fitregionen ein Fehler in der Bestimmung der Fermikante.

eine Untersuchung mittels LEED keinerlei sichtbare Veränderungen zeigt, wird der beobachtete Effekt vorläufig strukturellen Modifikationen an der Pb/Si Grenzfläche zugeschrieben.

Die Pb terminierte Si Oberfläche unterhalb einer ML weist eine große Anzahl verschiedener struktureller Phasen auf [Cha03], die stark von den Wachstumsbedingungen (z.B. Temperatur des Substrats) abhängen. Zum derzeitigen Stand gibt es nur sehr wenige Arbeiten, die speziell auf die direkte Beobachtung der Grenzfläche von Pb/Si(111) mittels SPA-LEED und STM [Yak11] oder Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall abzielen [Fen04]. Diese Arbeiten konzentrieren sich jedoch auf die Si(111)-Pb $\alpha - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Phase, die unter abweichenden Bedingungen wächst. Deshalb ist eine detaillierte Diskussion möglicher Umstrukturierungen an der Pb/Si Grenzfläche zur Zeit nicht möglich. Auf jeden Fall berichten keine dieser Arbeiten über strukturelle Änderungen im Bereich von $T \approx 120 - 140$ K. Es sei jedoch anzumerken, dass die Photoemission sensibler auf solche strukturellen Veränderungen sein kann als die Vermessung des Realraums oder des reziproken Raums.

Abb. A.5 zeigt Änderungen der Bindungsenergie mit der Temperatur. Die lineare reversible Verschiebung der Bindungsenergie (gestrichelte Linien) kann der thermischen Ausdehnung des Quantentrops zugeordnet werden. In der Abwesenheit signifikanter Än-

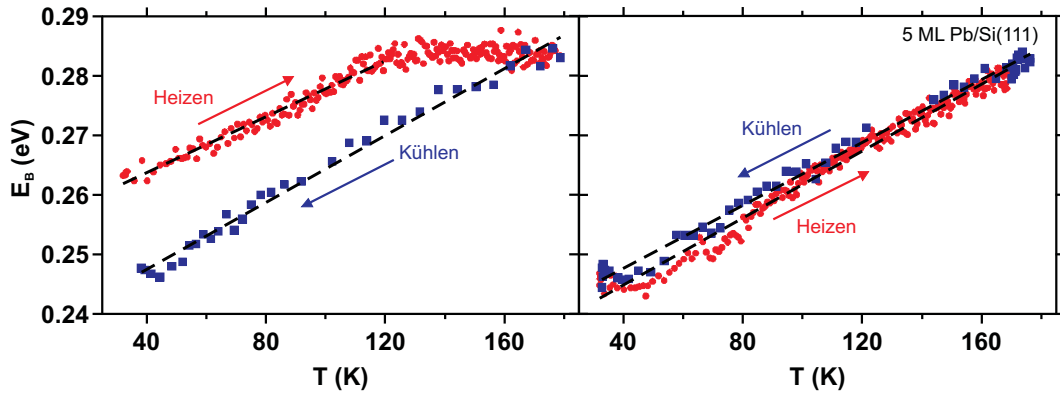


Abbildung A.5: Temperaturabhängige Verschiebung der Bindungsenergie E_B des hbQPZ bei 5 ML Pb/Si(111) für zwei Temperaturzyklen. Die linearen Änderungen von E_B aufgrund von thermischer Ausdehnung sind durch gestrichelte Linien hervorgehoben ($dE_B/dT = 0.26(2)$ meVK $^{-1}$). Wie bei den Änderungen von Γ_{e-df} in Abb. 4.2 verschwindet die Abweichung von der thermischen Ausdehnung nach Durchlaufen des ersten Temperaturzykluses. *Anmerkung:* Die Bindungsenergie ist im Verhältnis zu E_F gezeigt. Das bedeutet, dass die Gesamtenergie des QPZ mit steigender Temperatur aufgrund der Expansion des Pb Films sinkt.

derungen der Phasenfaktoren $\Phi_{V/S}$, kann Gl. 2.5 auf das Teilchen im Kastenpotential reduziert werden. Dadurch ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergie durch die Annahme einer linearen Ausdehnung mit $dd/dT = \alpha_T d$:

$$\frac{dE_B}{dT} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{m_e \theta^2 d^2} n^2 \alpha_T \quad (\text{A.5})$$

$\alpha_T = 2.89 \cdot 10^{-5}$ K $^{-1}$ ist der lineare Temperaturexpansionskoeffizient von Pb [Hay11], θ ist die Schichtdicke, d der Zwischenlagenabstand senkrecht zur Oberfläche und $n = 3$ die Quantenzahl des QPZ [Kir08a]. Auch wenn Gl. A.5 die Situation stark vereinfacht darstellt, ist das Ergebnis von 0.1 meVK $^{-1}$ nur um einen Faktor 2-3 kleiner als experimentell beobachtet. Die Abweichung kann durch die Energieabhängigkeit der Phasenfaktoren an den Grenzflächen erklärt werden.

Eine strukturelle Modifikation an der Pb/Si Grenzfläche würde permanente Änderungen des elektronischen Potentials mit sich bringen, die eine Phasenänderung $\Phi_S(E)$ in Gl. 2.5 bewirken. Dadurch ändert sich die Bindungsenergie des QPZ irreversibel, was in Abb. A.5 bestätigt ist.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass sich für eine Temperatur von $\gtrsim 130$ K eine Ausheilung von Defekten in der Pb Schicht zeigt. Diese kann vorläufig der Grenzfläche von Pb/Si zugeordnet werden.

Literaturverzeichnis

- [Aba01] L. Aballe, C. Rogero, S. Gokhale, S. Kulkarni, & K. Horn. *Quantum-well states in ultrathin aluminium films on Si(111)*. Surface Science **482–485**, Part 1, 0, 488 (2001). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)00845-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00845-7).
- [Aba02] L. Aballe, C. Rogero, & K. Horn. *Quantum size effects in ultrathin epitaxial Mg films on Si(111)*. Phys. Rev. B **65**, 125319 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.125319.
- [All69] Philip B. Allen & Marvin L. Cohen. *Pseudopotential Calculation of the Mass Enhancement and Superconducting Transition Temperature of Simple Metals*. Phys. Rev. **187**, 525 (1969). DOI: 10.1103/PhysRev.187.525.
- [Alt98] I. B. Altfeder, D. M. Chen, & K. A. Matveev. *Imaging Buried Interfacial Lattices with Quantized Electrons*. Phys. Rev. Lett. **80**, 4895 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4895.
- [Arm67] J. A. Armstrong. *Measurement of picosecond laser pulse widths*. Applied Physics Letters **10**, 1, 16 (1967). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1754787>.
- [Bar01] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, & Paolo Giannozzi. *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*. Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001). DOI: 10.1103/RevModPhys.73.515.
- [Ber01] W. Berthold, J. Gdde, P. Feulner, & U. Höfer. *Resonant interband scattering of image-potential states*. Applied Physics B **73**, 8, 865 (2001). DOI: 10.1007/s003400100765.
- [Ber02] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, E. Chulkov, V. Silkin, & P. Echenique. *Momentum-Resolved Lifetimes of Image-Potential States on Cu(100)*. Phys. Rev. Lett. **88**, 056805 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.056805.

- [Ber04] W. Berthold, F. Rebrost, P. Feulner, & U. Höfer. *Influence of Ar, Kr, and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100)*. Applied Physics A **78**, 2, 131 (2004). DOI: 10.1007/s00339-003-2310-6.
- [Bin82] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, & E. Weibel. *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Applied Physics Letters **40**, 2, 178 (1982). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.92999>.
- [Bin83] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, & E. Weibel. *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevLett.50.120.
- [Bov10] U. Bovensiepen, H. Petek, & M. Wolf (Eds.). *Dynamics at solid state surfaces and interfaces, Vol. 1, Current Developments*. WILEY-VCH (2010).
- [Bov12] U. Bovensiepen & P.S. Kirchmann. *Elementary relaxation processes investigated by femtosecond photoelectron spectroscopy of two-dimensional materials*. Laser & Photonics Reviews **6**, 5, 589 (2012). DOI: 10.1002/lpor.201000035.
- [Boy92] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego, USA (1992).
- [Bru09] Christophe Brun, I-Po Hong, F. Patthey, I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, P. M. Echenique, K. P. Bohnen, E. V. Chulkov, & Wolf-Dieter Schneider. *Reduction of the Superconducting Gap of Ultrathin Pb Islands Grown on Si(111)*. Phys. Rev. Lett. **102**, 207002 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.207002.
- [Cer03] Giulio Cerullo & Sandro De Silvestri. *Ultrafast optical parametric amplifiers*. Review of Scientific Instruments **74**, 1, 1 (2003). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1523642>.
- [Cha03] Tzu-Liang Chan, C. Z. Wang, M. Hupalo, M. C. Tringides, Zhong-Yi Lu, & K. M. Ho. *First-principles studies of structures and stabilities of Pb/Si(111)*. Phys. Rev. B **68**, 045410 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.68.045410.
- [Chu06] E. V. Chulkov, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, V. P. Zhukov, & P. M. Echenique. *Electronic Excitations in Metals and at Metal Surfaces*. Chemical Reviews **106**, 10, 4160 (2006). DOI: 10.1021/cr050166o.
- [Coh] Coherent Laser Group. *Operator's Manual, The Coherent Micra-10 Laser*. Coherent Inc., Santa Clara.

- [Coh94] Coherent Laser Group. *Operator's Manual, The Coherent Modell 9800 Optical Parametric Amplifier*. Coherent Inc., Santa Clara (1994).
- [Coh97] Coherent Laser Group. *RegA 9050 System Operator's Manual, Preliminary Version 2.1*. Coherent Inc., Santa Clara (1997).
- [DeL94] Kenneth W. DeLong, Bern Kohler, Kent Wilson, David N. Fittinghoff, & Rick Trebino. *Pulse retrieval in frequency-resolved optical gating based on the method of generalized projections*. Opt. Lett. **19**, 24, 2152 (1994). DOI: 10.1364/OL.19.002152.
- [Dil06] J. H. Dil, J. W. Kim, Th. Kampen, K. Horn, & A. R. H. F. Ettema. *Electron localization in metallic quantum wells: Pb versus In on Si(111)*. Phys. Rev. B **73**, 161308 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.161308.
- [Dil07] J. H. Dil, T. U. Kampen, B. Hülßen, T. Seyller, & K. Horn. *Quantum size effects in quasi-free-standing Pb layers*. Phys. Rev. B **75**, 161401 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.161401.
- [Dyn75] R. C. Dynes & J. M. Rowell. *Influence of electrons-per-atom ratio and phonon frequencies on the superconducting transition temperature of lead alloys*. Phys. Rev. B **11**, 1884 (1975). DOI: 10.1103/PhysRevB.11.1884.
- [Ech04] *Decay of Electronic Excitations at Metal Surfaces*. Surface Science Reports **52**, 7-8, 219 (2004). DOI: 10.1016/j.surfrep.2004.02.002.
- [Ein05] A. Einstein. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik **322**, 6, 132 (1905). DOI: 10.1002/andp.19053220607.
- [Ein72] Albert Einstein, Hedwig Born, & Max Born. *Briefwechsel 1916 - 1955*. Rowohlt Taschenbuchverlag (1972).
- [Emt06] K. V. Emtsev, Th. Seyller, L. Ley, A. Tadich, L. Broekman, J. D. Riley, R. C. G. Leckey, & M. Preuss. *Electronic Properties of Clean Unreconstructed 6H-SiC(0001) Surfaces Studied by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy*. Surface Science **600**, 3845 (2006). DOI: 10.1016/j.susc.2006.01.094.
- [Fau95] Thomas Fauster & Wulf Steinmann. *Chapter 8 - Two photon photoemission spectroscopy of image states*. In P. HALEVI (Ed.), *Photonic Probes of Surfaces*, Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research. Elsevier,

- Amsterdam (1995) 347 – 411. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-82198-0.50015-1>.
- [Fau13] T. Fauster, L. Hammer, K. Heinz, & A. Schneider. *Oberflächenphysik: Grundlagen und Methoden*. Oldenbourg (2013).
- [Fen04] R. Feng, E. H. Conrad, M. C. Tringides, C. Kim, & P. F. Miceli. *Wetting-layer transformation for Pb nanocrystals grown on Si(111)*. Applied Physics Letters **85**, 17, 3866 (2004). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1812593>.
- [For98] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, & J.-M. Debever. *Heteroepitaxial Graphite on 6H-SiC(0001): Interface Formation through Conduction-Band Electronic Structure*. Physical Review B **58**, 24, 16396 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.58.16396.
- [Gah04] C. Gahl. *Elektronentransfer- und Solvatisierungsdynamik in Eis adsorbiert auf Metalloberflächen*. PhD Thesis (2004).
- [Gan91] Eric Ganz, Hwang Ing-Shouh, Xiong Fulin, Silva K. Theiss, & Jene Golovchenko. *Growth and morphology of Pb on Si(111)*. Surface Science **257**, 1–3, 259 (1991). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90797-V](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(91)90797-V).
- [Goe76] A. Goetzberger, E. Klausmann, & M. J. Schulz. *Interface states on semiconductor/insulator surfaces*. C R C Critical Reviews in Solid State Sciences **6**, 1, 1 (1976). DOI: 10.1080/10408437608243548.
- [Gri76] G Grimvall. *The Electron-Phonon Interaction in Normal Metals*. Physica Scripta **14**, 1-2, 63 (1976). URL <http://iopscience.iop.org/1402-4896/14/1-2/013>.
- [Hay11] M Haynes, W. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (Taylor & Francis) (2011).
- [Hei99] R. Heid & K.-P. Bohnen. *Linear response in a density-functional mixed-basis approach*. Phys. Rev. B **60**, R3709 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.60.R3709.
- [Hei10] R. Heid, K.-P. Bohnen, I. Yu. Sklyadneva, & E. V. Chulkov. *Effect of spin-orbit coupling on the electron-phonon interaction of the superconductors Pb and Tl*. Phys. Rev. B **81**, 174527 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.174527.

- [Hel02] B Hellsing, A Eiguren, & E V Chulkov. *Electron-phonon coupling at metal surfaces*. Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 24, 5959 (2002). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=24/a=306>.
- [Hof09] Ph Hofmann, I Yu Sklyadneva, E D L Rienks, & E V Chulkov. *Electron-phonon coupling at surfaces and interfaces*. New Journal of Physics **11**, 12, 125005 (2009). URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=12/a=125005>.
- [Hon09] I-Po Hong, Christophe Brun, F. Patthey, I. Yu. Sklyadneva, X. Zubizarreta, R. Heid, V. M. Silkin, P. M. Echenique, K. P. Bohnen, E. V. Chulkov, & Wolf-Dieter Schneider. *Decay mechanisms of excited electrons in quantum-well states of ultrathin Pb islands grown on Si(111): Scanning tunneling spectroscopy and theory*. Phys. Rev. B **80**, 081409(R) (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.081409.
- [Hor84] K. Horn, B. Reihl, A. Zartner, D. E. Eastman, K. Hermann, & J. Noffke. *Electronic energy bands of lead: Angle-resolved photoemission and band-structure calculations*. Phys. Rev. B **30**, 1711 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevB.30.1711.
- [Hüf03] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Advanced Texts in Physics. Springer (2003).
- [Hup01] M. Hupalo, S. Kremmer, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, E. Abram, & M.C. Tringides. *Uniform island height selection in the low temperature growth of Pb/Si(111)-(77)*. Surface Science **493**, 1–3, 526 (2001). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01262-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01262-6).
- [Imh76] R E Imhof, A Adams, & G C King. *Energy and time resolution of the 180 degrees hemispherical electrostatic analyser*. Journal of Physics E: Scientific Instruments **9**, 2, 138 (1976). URL <http://stacks.iop.org/0022-3735/9/i=2/a=024>.
- [Iva80] I. Ivanov, A. Mazur, & J. Pollmann. *The ideal (111), (110) and (100) surfaces of Si, Ge and GaAs; A comparison of their electronic structure*. Surface Science **92**, 2–3, 365 (1980). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90209-5](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(80)90209-5).
- [Jal92] M. Jal/ochowski, E. Bauer, H. Knoppe, & G. Lilienkamp. *Experimental evidence for quantum-size-effect fine structures in the resistivity of ultrathin*

- Pb and Pb-In films.* Phys. Rev. B **45**, 13607 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13607.
- [Kaw99] R. K. Kawakami, E. Rotenberg, Hyuk J. Choi, Ernesto J. Escorcia-Aparicio, M. O. Bowen, J. H. Wolfe, E. Arenholz, Z. D. Zhang, N. V. Smith, & Z. Q. Qiu. *Quantum-well states in copper thin films.* Nature **398**, 6723, 132 (1999). DOI: 10.1038/18178.
- [Kim13] Jisun Kim, Chendong Zhang, Jungdae Kim, Hongjun Gao, Mei-Yin Chou, & Chih-Kang Shih. *Anomalous phase relations of quantum size effects in ultrathin Pb films on Si(111).* Phys. Rev. B **87**, 245432 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.245432.
- [Kir07] P. S. Kirchmann, M. Wolf, J. H. Dil, K. Horn, & U. Bovensiepen. *Quantum size effects in PbSi(111) investigated by laser-induced photoemission.* Phys. Rev. B **76**, 075406 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.075406.
- [Kir08a] Patrick Kirchmann. *Ultrafast electron dynamics in low-dimensional systems.* PhD Thesis, Freie Universität Berlin (2008). URL <http://www.diss.fu-berlin.de>.
- [Kir08b] Patrick S. Kirchmann & Uwe Bovensiepen. *Ultrafast electron dynamics in Pb/Si(111) investigated by two-photon photoemission.* Phys. Rev. B **78**, 035437 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.035437.
- [Kir08c] Patrick S Kirchmann, Laurenz Rettig, Dhananjay Nandi, Uwe Lipowski, Martin Wolf, & Uwe Bovensiepen. *A time-of-flight spectrometer for angle-resolved detection of low energy electrons in two dimensions.* Applied Physics A **91**, 2, 211 (2008). DOI: 10.1007/s00339-008-4422-5.
- [Kir10] Patrick S Kirchmann, Laurenz Rettig, Xabier Zubizarreta, Vyacheslav M Silkin, Evgueni V Chulkov, & Uwe Bovensiepen. *Quasiparticle lifetimes in metallic quantum-well nanostructures.* Nature Physics **6**, 10, 782 (2010).
- [Kit06] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik.* No. 9783486577235. Oldenbourg (2006).
- [Lig14] M Ligges, M Sandhofer, I Sklyadneva, R Heid, K P Bohnen, S Freutel, L Rettig, P Zhou, P M Echenique, E V Chulkov, & U Bovensiepen. *Electron-phonon coupling in quantum-well states of the Pb/Si(111) system.* to be published (2014).

- [Lis06] Martin Lisowski. *Elektronen- und Magnetisierungsdynamik in Metallen untersucht mit zeitaufgelöster Photoemission*. PhD Thesis, Freie Universität Berlin (2006). URL http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000001938.
- [Liu08] Y. Liu, J. J. Paggel, M. H. Upton, T. Miller, & T.-C. Chiang. *Quantized electronic structure and growth of Pb films on highly oriented pyrolytic graphite*. Phys. Rev. B **78**, 235437 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.235437.
- [Man02] A. Mans, J. H. Dil, A. R. H. F. Ettema, & H. H. Weitering. *Quantum electronic stability and spectroscopy of ultrathin Pb films on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$* . Phys. Rev. B **66**, 195410 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.195410.
- [Man05] A. Mans, J. H. Dil, A. R. H. F. Ettema, & H. H. Weitering. *Surface relaxations in quantum-confined Pb*. Phys. Rev. B **72**, 155442 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.155442.
- [Mat10] S. Mathias, A. Ruffing, F. Deicke, M. Wiesenmayer, M. Aeschlimann, & M. Bauer. *Band structure dependence of hot-electron lifetimes in a Pb/Cu(111) quantum-well system*. Phys. Rev. B **81**, 155429 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.155429.
- [Mat13] A V Matetskiy, L V Bondarenko, D V Gruznev, A V Zotov, A A Saranin, & M C Tringides. *Structural transformations in Pb/Si(111) phases induced by C 60 adsorption*. Journal of Physics: Condensed Matter **25**, 39, 395006 (2013). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/25/i=39/a=395006>.
- [Mey90] B Meyer, C Elsässer, F Lechermann, & M Fähnle. *Program for Mixed-Basis-Pseudopotential Calculations for Crystals* (1990).
- [Mey12] Michael Meyer. *Ultrafast electron dynamics at alkali/ice structures adsorbed on a metal surface*. PhD Thesis, Freie Universität Berlin (2012). URL <http://www.diss.fu-berlin.de>.
- [Mil02] M Milun, P Pervan, & D P Woodruff. *Quantum well structures in thin metal films: simple model physics in reality?* Reports on Progress in Physics **65**, 2, 99 (2002). URL <http://stacks.iop.org/0034-4885/65/i=2/a=201>.
- [Miy08] Nobuhiro Miyata, Kotaro Horikoshi, Toru Hirahara, Shuji Hasegawa, C. M. Wei, & Iwao Matsuda. *Electronic transport properties of quantum-well*

- states in ultrathin Pb (111) films*. Phys. Rev. B **78**, 245405 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.245405.
- [Nor86] John Northrup. *Origin of surface states on Si(111)(7×7)*. Phys. Rev. Lett. **57**, 154 (1986). DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.154.
- [Ort94] J. E. Ortega, F. J. Himpsel, R. Haight, & D. R. Peale. *One-dimensional image state on stepped Cu(100)*. Phys. Rev. B **49**, 13859 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.49.13859.
- [Pad92] D. F. Padowitz, W. R. Merry, R. E. Jordan, & C. B. Harris. *Two-photon photoemission as a probe of electron interactions with atomically thin dielectric films on metal surfaces*. Phys. Rev. Lett. **69**, 3583 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevLett.69.3583.
- [Pen76] J. B. Pendry. *Theory of Photoemission*. Surface Science **57**, 2, 679 (1976). DOI: 10.1016/0039-6028(76)90355-1.
- [Pet97] H. Petek & S. Ogawa. *Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals*. Progress in Surface Science **56**, 4, 239 (1997). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816\(98\)00002-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00002-1).
- [Ret12a] L Rettig, P S Kirchmann, & U Bovensiepen. *Ultrafast dynamics of occupied quantum well states in Pb/Si(111)*. New Journal of Physics **14**, 2, 023047 (2012). URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/14/i=2/a=023047>.
- [Ret12b] Laurenz Rettig. *Ultrafast Dynamics of Correlated Electrons*. PhD Thesis, Freie Universität Berlin (2012). URL http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000038867.
- [Rot02] Manfred Roth, Martin Pickel, Wang Jinxiong, Martin Weinelt, & Thomas Fauster. *Electron Scattering at Steps: Image-Potential States on Cu(111)*. Phys. Rev. Lett. **88**, 096802 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.096802.
- [Rul98] C. Rullière. *Laser Spectroscopy*. Springer, Berlin (1998).
- [San14] M. Sandhofer, I.Yu. Sklyadneva, V. Sharma, V. Mikšić Trontl, P. Zhou, M. Ligges, R. Heid, K.-P. Bohnen, E.V. Chulkov, & U. Bovensiepen. *Unoccupied electronic structure and relaxation dynamics of Pb/Si(111)*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **195**, 0, 278 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2014.04.006>.

- [Sch07] D. N. Schimpf, J. Rothhardt, J. Limpert, A. Tünnermann, & D. C. Hanna. *Theoretical analysis of the gain bandwidth for noncollinear parametric amplification of ultrafast pulses*. J. Opt. Soc. Am. B **24**, 11, 2837 (2007). DOI: 10.1364/JOSAB.24.002837.
- [Sch08] C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, & U. Höfer. *Electron Lifetime in a Shockley-Type Metal-Organic Interface State*. Phys. Rev. Lett. **101**, 146801 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.146801.
- [Sch15] Michael Schackert, Tobias Märkl, Jasmin Jandke, Martin Hölzer, Sergey Osttanin, U. Gross, Eberhard K. Arthur Ernst, & Wulf Wulfhekel. *Local Measurement of the Eliashberg Function of Pb Islands: Enhancement of Electron-Phonon Coupling by Quantum Well States*. Phys. Rev. Lett. **114**, 047002 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.047002.
- [Sea79] M. P. Seah & W. A. Dench. *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surface and Interface Analysis **1**, 1, 2 (1979). DOI: 10.1002/sia.740010103.
- [She07] Lei Shen & Dianyuan Fan. *Theoretical research on noncollinear match conditions of the type I optical parametric process*. J. Opt. Soc. Am. B **24**, 1, 90 (2007). DOI: 10.1364/JOSAB.24.000090.
- [Shi72] D. A. Shirley. *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [Shu13] Pavel Shukrynau, Pingo Mutombo, Michael Hietschold, & Vladimír Cháb. *Cu induced morphology changes at Pb/Si (111) interface: Separation of 5x5-Cu structure into individual domains*. Applied Surface Science **270**, 0, 157 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.151>.
- [Skl13] I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, P. M. Echenique, & E. V. Chulkov. *Mass enhancement parameter in free-standing ultrathin Pb(111) films: The effect of spin-orbit coupling*. Phys. Rev. B **87**, 085440 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.085440.
- [Slo11a] Bartosz Slomski, Gabriel Landolt, Fabian Meier, Luc Patthey, Gustav Bihlmayer, Jürg Osterwalder, & J. Hugo Dil. *Manipulating the Rashba-type spin splitting and spin texture of Pb quantum well states*. Phys. Rev. B **84**, 193406 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.193406.

- [Slo11b] Bartosz Slomski, Fabian Meier, Jürg Osterwalder, & J. Hugo Dil. *Controlling the effective mass of quantum well states in Pb/Si(111) by interface engineering*. Phys. Rev. B **83**, 035409 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.035409.
- [Tim93] P. J. Timans. *Emissivity of silicon at elevated temperatures*. Journal of Applied Physics **74**, 10, 6353 (1993). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.355159>.
- [Tou93] S. Tougaard & C. Jansson. *Comparison of validity and consistency of methods for quantitative XPS peak analysis*. Surface and Interface Analysis **20**, 13, 1013 (1993). DOI: 10.1002/sia.740201302.
- [Tre97] Rick Trebino, Kenneth W. DeLong, David N. Fittinghoff, John N. Sweetser, Marco A. Krumbügel, Bruce A. Richman, & Daniel J. Kane. *Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating*. Review of Scientific Instruments **68**, 9, 3277 (1997). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1148286>.
- [Tre02] R. Trebino. *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Springer, Berlin (2002).
- [Upt04] M. H. Upton, C. M. Wei, M. Y. Chou, T. Miller, & T.-C. Chiang. *Thermal Stability and Electronic Structure of Atomically Uniform Pb Films on Si(111)*. Phys. Rev. Lett. **93**, 026802 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.026802.
- [Upt05] M. H. Upton, T. Miller, & T.-C. Chiang. *Unusual band dispersion in Pb films on Si(111)*. Phys. Rev. B **71**, 033403 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.033403.
- [Wei91] H.H. Weitering, T. Hibma, D.R. Heslinga, & T.M. Klapwijk. *Interface structure and Schottky barriers at epitaxial Si(111)/Pb interfaces*. Surface Science **251–252**, 0, 616 (1991). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)91066-7](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(91)91066-7).
- [Wei02a] C. M. Wei & M. Y. Chou. *Theory of quantum size effects in thin Pb(111) films*. Phys. Rev. B **66**, 233408 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.233408.
- [Wei02b] Martin Weinelt. *Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces*. Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 43, R1099 (2002). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=43/a=202>.

- [Yak11] M. Yakes & M. C. Tringides. *Probing the Buried Pb/Si(111) Interface with SPA LEED and STM on Si(111)-Pb33*. The Journal of Physical Chemistry A **115**, 25, 7096 (2011). DOI: 10.1021/jp1124266.
- [Yan09] M. C. Yang, C. L. Lin, W. B. Su, S. P. Lin, S. M. Lu, H. Y. Lin, C. S. Chang, W. K. Hsu, & Tien T. Tsong. *Phase Contribution of Image Potential on Empty Quantum Well States in Pb Islands on the Cu(111) Surface*. Phys. Rev. Lett. **102**, 196102 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.196102.
- [Zan88] A. Zangwill. *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [Zha05] Yan-Feng Zhang, Jin-Feng Jia, Tie-Zhu Han, Zhe Tang, Quan-Tong Shen, Yang Guo, Z. Q. Qiu, & Qi-Kun Xue. *Band Structure and Oscillatory Electron-Phonon Coupling of Pb Thin Films Determined by Atomic-Layer-Resolved Quantum-Well States*. Phys. Rev. Lett. **95**, 096802 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.096802.
- [Zha10] Tong Zhang, Peng Cheng, Wen-Juan Li, Yu-Jie Sun, Guang Wang, Xie-Gang Zhu, Ke He, Lili Wang, Xucun Ma, Xi Chen, Yayu Wang, Ying Liu, Hai-Qing Lin, Jin-Feng Jia, & Qi-Kun Xue. *Superconductivity in one-atomic-layer metal films grown on Si(111)*. Nat Phys **6**, 2, 104 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1499>.
- [Zhu02] X.-Y. Zhu. *Electron transfer at molecule-metal interfaces: A Two-Photon Photoemission Study*. Annual Review of Physical Chemistry **53**, 1, 221 (2002). DOI: 10.1146/annurev.physchem.53.082801.093725.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist ein Gemeinschaftsprojekt. Würde ich allein auf einer einsamen Insel ausgesetzt und sollte diese Ergebnisse reproduzieren, wäre ich schlicht unfähig dazu. Daher an dieser Stelle mein riesigster Dank an alle meine Vorgänger und Unterstützer, insbesondere:

Uwe Bovensiepen: Danke für Deine konstante Ermutigung, Deine uneingeschränkte Hilfsbereitschaft, die vielen vielen lehrreichen Diskussionen und für die Chance, die Du mir in Deiner Arbeitsgruppe gegeben hast.

Evgueni Chulkov und *Irina Sklyadneva*: Thank you so much for your collaboration. You offered me a completely different view on my topic which enriched my thesis greatly.

Manuel Ligges: Danke Dir für Deine Ermutigung. Es gab mehrere Stellen in der Arbeit, an denen ich so sehr an mir zweifelte, dass ich fast das Handtuch geschmissen hätte. Ohne Deine Überzeugungskraft und auch Deinen Humor wäre ich aufgeschmissen gewesen.

Simon Freutel: Danke Dir für deine Freundschaft während dieser Arbeit durch alle Höhen und Tiefen und danke, dass Du immer die besten Fragen hattest, die mich weitergebracht haben.

Frank Meyer: Danke Dir für Deine Unterstützung beim Verstehen des Lasersystems. Es ist einfach unbezahlbar, jemanden an der Hand zu haben, der alles einfach und nachvollziehbar erklären kann und die richtigen Literaturtipps an der Hand hat.

Vesna and *Samad*: Thank you for your friendship, the great time we had in the lab and for your patience with my temper. Part of the measurements were done with you and you helped me tremendously achieving them.

Isabella, Ishita, Samad, Mahdi, Florian, Andre and *Jens*: Thank you so much for your friendship, your kindness and the great discussions and breaks we had together. :-)

Johanna: Danke Dir unendlich für Deine Unterstützung während dieser schwierigen Zeit.

Felix: Danke Dir so sehr für Deine Geduld mit mir. Du hast mir während der ganzen Zeit gezeigt, was wirklich wichtig ist im Leben.